

# Dielektrické vlastnosti epoxidových kompozitů plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny

## Disertační práce

*Studijní program:*

P3106 Textilní inženýrství

*Studijní obor:*

Textilní technika a materiálové inženýrství

*Autor práce:*

**Ing. Jana Novotná**

*Školitel práce:*

Ing. Blanka Tomková, Ph.D.

Katedra materiálového inženýrství



## Prohlášení

Prohlašuji, že svou disertační práci jsem vypracovala samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé disertační práce a konzultantem.

Jsem si vědoma toho, že na mou disertační práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé disertační práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li disertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má disertační práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědoma následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

31. března 2021

Ing. Jana Novotná

## PODĚKOVÁNÍ

Za pomoc při tvorbě této práce děkuji své školitelce Ing. B. Tomkové Ph.D. Také bych ráda touto cestou poděkovala za cenné rady a za spolupráci prof. Mgr. J. Erhartovi Ph.D. (KFY), za SEM snímky paní Ing. J. Grabmüllerové (KMI) a Ing. P. Kejzlarovi Ph.D. (KM) a dále za snímky Ramanova mikroskopu paní Ing. J. Müllerové Ph.D. (CXI).

Děkuji také všem pracovníkům fakulty textilní, kteří mi byli nápomocni při vypracování této disertační práce. Mé poděkování za technickou a finanční podporu patří i Fakultě textilní TUL, v rámci jejichž projektů SGS 2016 č. 21155, SGS 2018 č. 21248, SGS 2019 č. 6049 a SGS 2020 č. 6050 vznikly dílčí části této práce. Na závěr bych ráda poděkovala své rodině za jejich podporu a povzbuzení.

## ANOTACE

Tato disertační práce se zabývá návrhem, přípravou a analýzou dvousložkového kompozitního systému tvořeného nevodivou epoxidovou pryskyřicí a vodivým plnivem představovaným krátkými recyklovanými uhlíkovými vlákny. V práci jsou použity tři typy měřících metod pro stanovení efektivní permitivity, jejichž výsledky jsou porovnány s vybranými prediktivními modely. Hlavní pozornost je věnována interpretaci naměřených dielektrických charakteristik materiálu pomocí vhodných směšovacích pravidel a využití získaných poznatků pro predikci při průmyslové výrobě nových kompozitních materiálů z recyklovaných uhlíkových vláken. Dielektrické vlastnosti polymerních kompozitů obsahujících vodivá plniva ovlivňuje nejen obsah plniva, ale také tvar a rozměr částic plniva, což je v disertační práci zohledněno pomocí aproximace Maxwell Garnettova modelu s využitím geometrie vláken. Dále bylo prokázáno, že při stoupajícím množství plniva roste vliv mezifázového rozhraní mezi plnivem a matricí na vlastnosti kompozitních vzorků. V této studii byly pro zlepšení vzájemné adheze zvoleny dva typy plazmatických úprav. Posuzován byl vliv plazmatických úprav recyklovaných uhlíkových vláken na frekvenční charakteristiky a vyhodnocena vhodnost těchto úprav pro změnu vlastností standardního kompozitu vyztuženého recyklovanými uhlíkovými vlákny. Výsledky této práce přispívají k poznání dielektrických vlastností krátkovlákených epoxidových kompozitů obsahujících recyklovaná uhlíková vlákna a k jejich budoucímu praktickému využití pro výrobu konstrukčních kompozitů.

### **Klíčová slova:**

Recyklovaná uhlíková vlákna, epoxidové kompozity, dielektrické vlastnosti, směšovací pravidla.

## ANNOTATION

This thesis deals with design, development, manufacturing and analysis of two-phase composite system consisting of a non-conductive epoxy resin and a conductive filler made from short recycled carbon fibres. Three types of effective permittivity measurement methods are compared with selected predictive models. Main attention is focused on interpretation of measured dielectric characteristics of the material using appropriate mixing rules and application of acquired knowledge for properties prediction of new composite materials from recycled carbon fibres. The dielectric properties of polymer composites containing conductive fillers are affected not only by the filler content but also by the shape and size of the filler particles, which is taken into account in the dissertation using an approximation of the Maxwell Garnett model using fibre geometry. As the amount of filler increases, the effect of the interface between the filler and the matrix increases. Two types of plasma treatment were also chosen to improve mutual adhesion in this study. The influence of plasma treatment of recycled carbon fibres on the frequency characteristics was assessed. The suitability of such treatment for changing the properties of standard composite reinforced with recycled carbon fibres was evaluated.

This work contributes to understanding the dielectric properties of epoxy composites filled by recycled carbon fibres and their future utilisation in industrial production.

### **Keywords:**

Recycled carbon fibres, epoxy composites, dielectric properties, mixing rules.

## ANNOTATION

Diese Dissertation befasst sich mit dem Entwurf, der Herstellung und der Analyse eines Zweiphasen-Verbundsystems, das aus einer nichtleitenden Epoxidmatrix und einem leitfähigen Füllstoff besteht, der durch kurze recycelte Carbonfasern dargestellt wird. Drei Arten effektiver Permittivitätsmessmethoden werden mit Vorhersagemodellen verglichen. Das Hauptaugenmerk liegt auf der Interpretation der gemessenen dielektrischen Eigenschaften des Materials unter Verwendung geeigneter Mischregeln und der Verwendung des erworbenen Wissens zur Vorhersage bei der Herstellung neuer Verbundwerkstoffe aus recycelten Carbonfasern. Die dielektrischen Eigenschaften von Polymerverbundwerkstoffen, die leitfähige Füllstoffe enthalten, werden nicht nur vom Füllstoffgehalt beeinflusst, sondern auch von der Form und Größe der Füllstoffpartikel, die in der Dissertation als die Maxwell-Garnett-Modellnäherung unter Verwendung der Fasergeometrie berücksichtigt werden.

Mit zunehmender Füllstoffmenge nimmt der Effekt der Grenzfläche zwischen Füllstoff und Matrix zu. In dieser Studie wurden zwei Arten von Plasmabehandlungen ausgewählt, um die gegenseitige Haftung zu verbessern. Der Einfluss von Plasmabehandlungen von recycelten Carbonfasern auf die Frequenzeigenschaften wurde bewertet und die Eignung dieser Behandlungen zur Änderung der Eigenschaften eines mit recycelten Carbonfasern verstärkten Standardverbundwerkstoffs wurde bewertet. Die Ergebnisse dieser Arbeit tragen zur Kenntnis der dielektrischen Eigenschaften von Kurzfaserverbundwerkstoffen mit recycelten Carbonfasern und zu ihrer zukünftigen praktischen Verwendung bei.

### **Schlüsselwörter:**

Recycelte Carbonfasern, Epoxy-Verbundwerkstoffe, dielektrische Eigenschaften, Mischregeln.

## Seznam použitých symbolů a zkratk

Symbol	Název	Jednotka
A	poměr intenzit elektrických polí	[-]
a, c	délky poloos elipsoidu	[m]
$a_x, a_y$	délky poloos elipsoidu	[m]
C	kapacita	[F]
$C_0$	kapacita vakuového kondenzátoru	[F]
D	elektrická indukce	[C/m <sup>2</sup> ]
d	průměr vláken	[m]
$d_1, d_2, d_3$	průměry elektrod	[m]
$D_0$	elektrická indukce ve vakuu	[C/m <sup>2</sup> ]
E	intenzita elektrického pole	[V/m]
$E_c$	intenzita elektrického pole při DC experimentu =50V/mm	[V/mm]
$E_i$	intenzita elektrického pole v i-té složce plniva	[V/m]
$E_0$	intenzita elektrického pole ve vakuu	[V/m]
$E_m$	intenzita elektrického pole v matrici	[V/m]
f	frekvence	[Hz]
h	tloušťka vzorku	[m]
I	proud	[A]
$I_p$	povrchový proud na jednotku délky elektrody	[A/m]
J	proudová hustota	[A/m <sup>2</sup> ]
k	koeficient pro stanovení perkolačního prahu	[-]
l	délka vláken	[m]
m	celková hmotnost kompozitu	[kg]
$m_j$	dílcí hmotnost j-té složky	[kg]
n	parametr mísení	[-]
$N_{x,y,z}$	depolarizační faktor	[-]
Q	náboj	[C]
R	odpor	[Ω]
r	poloměr vlákna	[μm]
$R_s$	povrchový odpor (měřený)	[Ω]
S	plocha desky (elektrod)	[m <sup>2</sup> ]
s, q, t	kritické exponenty (empirické, pro výpočet perkolačního prahu)	[-]
$S_r$	poměr susceptibility (=susceptibility ratio)	[-]

$\tan \delta$	ztrátový úhel = ztrátový činitel = dielektrická ztráta	[-]
U	napětí	[V]
V	celkový objem kompozitu	[cm <sup>3</sup> ]
$v_f$	objemový podíl vláken (vlákno=fibre)	[%]
$v_j$	objemový podíl plniva (j-té složky)	[%]
$V_j$	dílčí objem j-té složky	[cm <sup>3</sup> ]
$V_p$	kritický objemový podíl plniva (= bod perkolace)	[%]
$W_j$	hmotnostní podíl j-té složky	[%]
$\alpha$	aspektní poměr = štíhlost vláken = tvarový součinitel	[-]
$\epsilon'$	imaginární permitivita	[-]
$\epsilon''$	reálná permitivita	[-]
$\epsilon_{eff}$	efektivní permitivita	[-]
$\epsilon_f$	permitivita vláken	[-]
$\epsilon_i$	permitivita i-té složky plniva	[-]
$\epsilon_m$	permitivita matrice	[-]
$\epsilon_0$	permitivita vakua = $8,854 \cdot 10^{-12}$	[F/m]
$\epsilon_r$	relativní permitivita = dielektrická konstanta	[-]
$\rho$	měrný elektrický odpor = rezistivita	[ $\Omega$ m]
$\rho_j$	hustota j-té složky	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_s$	povrchový odpor (přepočtený)	[ $\Omega$ ]
$\sigma$	měrná elektrická vodivost = konduktivita	[S/m]
$\sigma_{AC}$	měrná elektrická vodivost ve střídavém poli	[S/m]
$\sigma_{DC}$	měrná elektrická vodivost ve stejnosměrném poli	[S/m]
$\sigma_f$	vodivost vláken	[S/m]
$\sigma_m$	vodivost matrice	[S/m]
$\sigma_s$	povrchová vodivost	[S]

**Zkratka**    **Název**

AC	střídavý proud = alternating current
CB	uhlíkové saze = carbon black
CF	uhlíkové vlákno = carbon fibre
CFR	recyklované uhlíkové vlákno = carbon fibre recycled
CFREP	epoxidové kompozity plněné recyklovanými uhlíkovými vlákny

CFRMW	recyklované uhlíkové vlákno s plazmatickou úpravou při mikrovlnné frekvenci
CFRRF	recyklované uhlíkové vlákno s plazmatickou úpravou při radiové frekvenci
CNT	uhlíkové nanotrubičky = carbon nanotube
DC	stejnoseměrný proud = direct current
EP	epoxidová pryskyřice
HT	vysocepevná uhlíková vlákna (high tensile fibers)
IS	interval spolehlivosti
MG	Maxwell Garnettův model
MGA	Aproximovaný (rozšířený) Maxwell Garnettův model
MW	mikrovlnná frekvence
MNČ	metoda nejmenších čtverců
MWCNT	vícetěnné uhlíkové nanotrubičky = multiwalled carbon nanotube
PAN	polyakrylonitril
R	korelační koeficient
R <sup>2</sup>	koeficient determinace
RF	radiová frekvence
RS	Ramanovo spektrum
s	směrodatná odchylka = střední kvadratická chyba aritmetického průměru
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie = scanning electron microscopy
TEM	transmisní elektronová mikroskopie = transmission electron microscopy
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie



## Obsah

1	Úvod .....	10
2	Předmět a cíle disertační práce .....	11
3	Přehled současného stavu problematiky .....	12
4	Dielektrické vlastnosti polymerů .....	17
4.1	Dielektrická konstanta = permitivita .....	21
4.2	Komplexní permitivita a dielektrické ztráty .....	23
4.3	Perkolační práh .....	24
4.4	Vybrané numerické modely stanovení permitivity .....	25
4.4.1	Predikce pomocí směšovacích pravidel .....	25
4.4.2	Predikce permitivity pomocí základního Maxwell Garnettova modelu .....	26
4.4.3	Predikce permitivity pomocí rozšířeného Maxwell Garnettova modelu .....	26
4.4.4	Určení prahu perkolace .....	29
5	Kompozitní systém .....	30
5.1	Epoxidové pryskyřice .....	30
5.2	Konstrukční kompozity .....	32
5.3	Uhlíková vlákna .....	34
5.4	Plazmatické úpravy povrchu recyklovaných uhlíkových vláken .....	37
6	Experimentální část .....	38
6.1	Návrh kompozitního systému .....	38
6.2	Popis studovaných kompozitních vzorků .....	39
6.2.1	Použité materiály pro výrobu vzorků .....	40
6.2.2	Přehled studovaných vzorků – objemový a hmotnostní podíl .....	45
6.3	Metody hodnocení dielektrických vlastností kompozitů .....	47
6.3.1	Stanovení dielektrických vlastností kompozitů ve stejnosměrném poli .....	47
6.3.2	Stanovení dielektrických vlastností kompozitu ve střídavém poli .....	49
7	Výsledky a diskuze .....	51
7.1	Experimentální určení perkolačního prahu .....	51
7.2	Výsledky dielektrických vlastností měřených ve statickém poli .....	53
7.2.1	Efektivní permitivita .....	53
7.2.2	Povrchová vodivost .....	57
7.3	Výsledky dielektrických vlastností měřených ve střídavých polích .....	58
7.3.1	Reálná permitivita .....	58
7.3.2	Imaginární permitivita .....	59

7.3.3	Ztrátový úhel .....	60
7.3.4	Vodivost.....	61
7.4	Vliv plazmatických úprav recyklovaných uhlíkových vláken .....	63
8	Možnosti predikce permitivity .....	68
9	Závěr .....	70
	Seznam použité literatury .....	72
	Práce autora se vztahem ke studované problematice .....	78
	Seznam obrázků .....	80
	Seznam tabulek .....	83
	Seznam příloh.....	84

## 1 Úvod

Vývoj nových kompozitních materiálů s textilní výztuží je jedním z nejrychleji rostoucích odvětví v průmyslovém výzkumu. Pomineme-li oblast tzv. „green“ kompozitů, textilní vlákna používaná jako výztuže konstrukčních kompozitů zůstávají víceméně stejná. Řada současných studií se zaměřuje na zlepšení mechanických, tepelných nebo elektrických vlastností těchto kompozitů pomocí různých kombinací mikro či nano plniv ve formě vláken nebo částic v polymerních maticích [1, 2, 3, 4].

V této práci jsou analyzovány změny dielektrických vlastností epoxidového kompozitu plněného recyklovanými uhlíkovými vlákny v širokém koncentračním rozmezí. Hlavním cílem bylo studium změny dielektrických vlastností kompozitů v závislosti na objemovém podílu recyklovaných uhlíkových vláken, dále byl studován vliv plazmatických úprav těchto vláken na změnu dielektrických vlastností kompozitů a analyzována použitelnost těchto úprav pro zlepšení vlastností standardního kompozitu vyztuženého recyklovanými uhlíkovými vlákny.

Impulsem k zahájení vývoje nového kompozitního materiálu určeného pro povrchovou úpravu součástí pracovních zařízení byl problém vznikající při výrobě kompozitních dílů s obsahem uhlíkových vláken ve firmě Havel composites. Při používání kompozitních dílů tvořených lamináty z uhlíkových tkanin docházelo k nabíjení a probíjení těchto konstrukcí. Proto bylo navrženo následující řešení: opatření těchto dílů povrchovou vrchní vrstvou tvořenou epoxidovou pryskyřicí. Jestliže je však vrstva tvořena pouze pryskyřicí, může být náchylná k poškození. Pokud ale do této vrstvy přidáme jako aditivum uhlíkové plnivo, např. ve formě krátkých vláken, zvýší se rázová houževnatost takové vrstvy a zároveň dojde ke svodu elektrostatického náboje. Jedním z cílů předkládané disertační práce tak bylo navrhnout a otestovat nový kompozitní materiál na bázi epoxidu plněný recyklovanými uhlíkovými vlákny a zároveň vytvořit prakticky použitelný model predikování dielektrických vlastností těchto kompozitů vhodný pro průmyslovou praxi.

Pro základní navrhování kompozitů jsou obecně využívána obecná směšovací pravidla využívající idealizovanou geometrii kompozitního systému [5]. Tato pravidla však nezohledňují rozdílné tvary plniva či různé rozložení složek kompozitu. Pokud tedy chceme získat reálnější informace o chování heterogenních materiálů, je třeba použít sofistikovanější predikční modely.

V této práci proto byly vedle různých měřících metod porovnávány predikční modely, které tvar plniv zohledňují a zároveň jsou využitelné v průmyslové praxi. V závěru práce jsou pak shrnuta doporučení pro stanovení efektivní permitivity a perkolační prahu pro průmyslovou praxi pro kompozity, kde je matrice tvořena epoxidovou pryskyřicí a plnivem jsou recyklovaná krátká uhlíková vlákna.

## 2 Předmět a cíle disertační práce

Celosvětová produkce uhlíkových vláken neustále roste, roku 2020 dosáhla 180 000 tun. Současné výrobní technologie však vedou k tomu, že přibližně 70 % celkové produkce vláken je využito do hotových kompozitních výrobků. Zbytek produkce, tj. 30 % uhlíkových vláken, je během výroby znehodnoceno a stává se odpadem. Také první generace výrobků z kompozitů vyztužených uhlíkovými vlákny je dnes na/za hranici životnosti a více než 50 % z nich končí na skládkách. Recyklace a následné znovupoužití recyklovaných uhlíkových vláken do výroby je tedy nezbytností. Odpad z uhlíkových vláken může být využit a přeměněn na nové výrobky, přičemž spotřebuje méně než 10 % energie potřebné k výrobě původního uhlíkového vlákna [6].

Při studiu nových konstrukčních materiálů pro použití v elektrotechnice je jednou z nejdůležitějších vlastností dielektrická konstanta materiálu a její závislost na frekvenci. Tato práce popisuje frekvenční závislosti dielektrických vlastností epoxidových kompozitů s obsahem recyklovaných uhlíkových vláken. Experimentální data efektivní permitivity jsou porovnávána s řadou směšovacích vzorců. Myšlenkou této práce je interpretace naměřených hodnot efektivní permitivity kompozitního materiálu pomocí vhodných směšovacích pravidel a využití získaných poznatků pro predikci jejich vlastností při výrobě nových kompozitních dílů z recyklovaných krátkých uhlíkových vláken.

Dílčí cíle disertační práce je možné rozdělit do následujících okruhů:

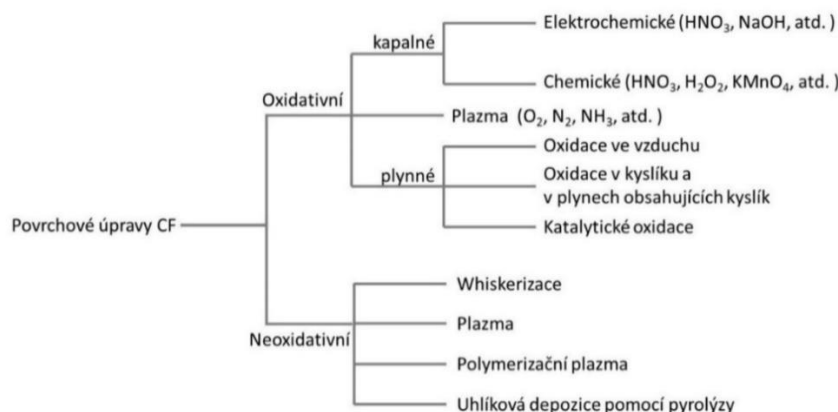
- Návrh a příprava kompozitních vzorků v širokém koncentračním rozmezí, tvořených epoxidovou maticí a krátkými recyklovanými uhlíkovými vlákny.
- Experimentální analýza dielektrických vlastností dvousložkového kompozitu tvořeného recyklovanými uhlíkovými vlákny v rozsáhlém frekvenčním pásmu.
- Experimentální ověření vhodnosti použití plazmatických úprav povrchu recyklovaných uhlíkových vláken s ohledem na praktické využití těchto úprav.
- Validace vhodných modelů predikujících efektivní permitivitu kompozitních materiálů sestávajících ze dvou samostatných materiálových složek, dielektrické matrice a vodivého plniva tvořeného krátkými recyklovanými uhlíkovými vlákny.
- Stanovení praktické analytické metody pro modelování efektivní permitivity kompozitů složených ze složek s velkým dielektrickým kontrastem.

### 3 Přehled současného stavu problematiky

Elektrické vlastnosti a tím i aplikační možnosti kompozitů závisí nejen na typu a formě plniva, jeho objemovém či hmotnostním podílu v kompozitu, ale i na typu a druhu použité matrice. Z hlediska elektrické vodivosti spadá většina polymerních materiálů do kategorie izolantů resp. dielektrik, jejichž elektrická vodivost je menší než  $10^{-14}$  S/m [18], a tedy jejich chování lze popsat pomocí reálné a imaginární části dielektrické permitivity [8].

Co pojmy „dielektrický“ a „permitivita“ znamenají z jazykového hlediska? Předpona „di“ ve slově dielektrikum značí směr dovnitř, jedná se o označení látek, které jsou po vložení do elektrického pole schopny vytvořit své vlastní pole. Jazykové kořeny slova permitivita lze určit z latiny: „per“ (skrzt), „meare“ (plynout) a „mittere“ (posílat).

Epoxidy jsou v současnosti nejrozšířenější používané polymerní matrice pro uhlíková vlákna [30]. Nízká molekulová hmotnost nevytvrzených epoxidových pryskyřic v kapalném stavu vede k vysoké molekulární pohyblivosti během zpracování a díky ní dochází k dobré smáčivosti na povrchu uhlíkových vláken [27]. Epoxidové pryskyřice se vyznačují dobrou houževnatostí, kterou lze dále ovlivnit použitím vhodného plniva. Jako plniva pro tyto matrice lze použít celou řadu materiálů, například na bázi uhlíku, v této studii jsou zvolena krátká recyklovaná uhlíková vlákna. Vybraná epoxidová pryskyřice má nízkou viskozitu, což je výhodné zejména pokud plnivo tvoří krátká vlákna, neboť díky nízké viskozitě dochází k dobré smáčivosti vláken. Pro tvorbu experimentálních vzorků byla použita technologie lití, neboť při tomto způsobu výroby nedochází k žádnému poškození vláken na rozdíl od technologie vstřikování. Při přípravě dvousložkových kompozitů s plnivem je třeba dobře promíchat plnivo s epoxidovou pryskyřicí. Epoxidová pryskyřice je tvořena dvěma složkami – epoxidem a tvrdidlem. Epoxidová část má vyšší viskozitu, tvrdidlo má nižší viskozitu. Pokud do kompozitu přidáváme plnivo, je z technologického hlediska jednodušší vmíchat plnivo nejprve do tvrdidla, a teprve pak přidat epoxid. Při vyšších koncentracích plniva je nesnadné vmíchat směs tvrdidla s plnivem do epoxidu, míchání pomocí magnetického míchadla není kvůli vysoké viskozitě směsi možné, je třeba míchat manuálně. Proto bylo v práci hledáno řešení, jak usnadnit tuto část přípravy vzorků. Jako možné řešení byla vybrána povrchová úprava vláken. Povrchových úprav uhlíkových vláken je k dispozici celá řada [9,10,11], viz. Obr. 4.7 [41]. Vzhledem k tomu, že se jednalo o vlákna recyklovaná, bylo nutné do úvah zahrnout i to, aby zvolená úprava byla k vláknům dostatečně „šetrná“, neboť samotný proces recyklace mohl ovlivnit povrch recyklovaných vláken oproti původním uhlíkovým vláknům.



Obr. 3.1 Schéma povrchových úprav uhlíkových vláken

Dalším z požadavků na povrchovou úpravu vláken bylo, aby zvolená úprava „provzdušnila“ krátká vlákna. Vlákna použitá v této studii mají délku 100  $\mu\text{m}$ , jedná se tedy o sypké plnivo ve formě prášku. Tento prášek je dodáván v nádobách, v nichž dochází k sesedání tohoto materiálu. Zároveň by vhodná povrchová úprava měla vylepšit vlastnosti rozhraní mezi vlákny a matricí. Jako ideální se jevila plazmatická úprava vláken. Tento typ úprav byl v literatuře doporučován dokonce i pro vlákna recyklovaná. Altayem [12] a Hooseokem [13] (výsledky těchto studií jsou uvedeny v Tab. I) bylo potvrzeno, že působením plazmy dojde k mírnému prohloubení drsnosti povrchu recyklovaných uhlíkových vláken, avšak nedojde k jejich poškození.

Obecně je během procesu působení plazmy povrch recyklovaných uhlíkových vláken vystaven reaktivnímu médiu, které indukuje chemické povrchové úpravy s omezenou změnou topografie vláken. Zároveň dochází k začlenění nových povrchových funkčních skupin. Vhodná chemická modifikace povrchů vláken pomáhá zlepšit smáčivost uhlíkových vláken a zároveň umožňuje vznik potřebných kovalentních vazeb mezi vlákny a epoxidovou matricí. Mezi další hlavní účinky patří odstraňování nečistot z povrchů uhlíkových vláken, zvětšení plochy povrchu „mikroleptáním“ a tím zlepšení chemické a fyzikální interakce v mezifázovém rozhraní [2, 3].

Tab. I Referenční údaje z článků zabývajících se kompozity s plnivem tvořeným plazmaticky upravenými recyklovanými uhlíkovými vlákny [12, 13]

<b>Autor: Téma</b>	<b>Plazmatické ošetření/ frekvence/výkon/doba působení</b>	<b>Vlákna (výrobce)/ hmotnostní podíl vláken/ matrice/ technologie</b>	<b>Závěr</b>
<b>L. HOOSEOK et al.:</b> <b>Effect of plasma surface treatment of recycled carbon fiber on carbon fiber-reinforced plastics interfacial properties</b>	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> / RF/ 800 W/ 0,2; 0,3; 0,5; 5 a 10 s	recyklovaná uhlíková vlákna T300 (Hitachi)/ 15 % hm. / PP*, technologie vstřikování	Po krátké době působení plazmy tento proces generoval okysličené funkční skupiny na povrchu a to způsobilo lepší adhezi mezi recyklovaným uhlíkovými vlákny a polymerní matricí. Ošetřená vlákna mají mírně drsnější povrch.
<b>L. ALTAY et al.:</b> <b>The effect of atmospheric plasma treatment of recycled carbon fiber at different plasma powers on recycled carbon fiber and its polypropylene composites</b>	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> / 14 kHz/ 100, 200, 300 W/ 70 s	recyklovaná uhlíková vlákna (ELG) / 20 % hm. / PP*, technologie vstřikování	Nízký výkon plazmatického ošetření (100 W) zvýšil hodnoty pevnosti v tahu a ohybu kompozitů, vyšší výkon (200 W a 300 W) naopak snížil hodnoty pevnosti v tahu a ohybu kompozitů z důvodu naleptání povrchu recyklovaných uhlíkových vláken. U všech třech použitých hodnotách výkonu došlo k prohloubení drsnosti vláken.

\*PP=polypropylen

V této práci byly využity dvě různé plazmatické úpravy. Plazmaticky upravená recyklovaná uhlíková vlákna byla použita jako plnivo v epoxidové matrici za stejné koncentrace a výrobních podmínek jako recyklovaná vlákna neupravená.

První typ plazmatické úpravy byl proveden ve spolupráci s firmou Surfacetreatment, která se zabývá přímo plazmatickými úpravami sypaných uhlíkových plniv při mikrovlnné frekvenci. Plazmatická úprava byla provedena pomocí speciální násypky vhodné pro tento druh plniva, působení plazmy trvalo 10 min. Bohužel došlo k rapidnímu zhoršení mechanických vlastností kompozitů plněných vlákny ošetřenými tímto typem plazmatické úpravy. Na SEM snímcích recyklovaných plazmaticky ošetřených uhlíkových vláken byly pozorovány drobné trhliny. Proto byla změněna doba plazmatického působení na 1 min. Po této úpravě již na SEM snímcích vláken nebyly nalezeny žádné destrukce. Zároveň byla navázána spolupráce s katedrou fyziky UJEP, kde byla vyvinuta aparatura pro ošetření práškových plniv při radiofrekvenčním plazmatickém působení. Doba trvání této úpravy byla 30 s. Na SEM snímcích recyklovaných vláken ošetřených radiofrekvenční plazmatickou úpravou nebyly pozorovány žádné defekty. Výsledky měření mechanických vlastností budou publikovány v samostatném článku v časopise Carbon, momentálně probíhá recenzní řízení. Došlo ke zlepšení rázové houževnatosti kompozitů plněných uhlíkovými vlákny při nízkých koncentracích plniva, při vyšších koncentracích plniva nad percolačním prahem došlo k poklesu rázové houževnatosti, a to u obou typů plazmatických úprav. Výsledky dielektrických vlastností jsou uvedeny v této práci v kapitole 7.4.

Při navrhování kompozitů je třeba najít nejvhodnější metody modelování pro danou aplikaci s přihlédnutím ke specifikaci zvoleného materiálu. V této práci jsou porovnávány modely vhodné pro modelování efektivní permitivity kompozitů složených ze složek s velkým elektrickým kontrastem.

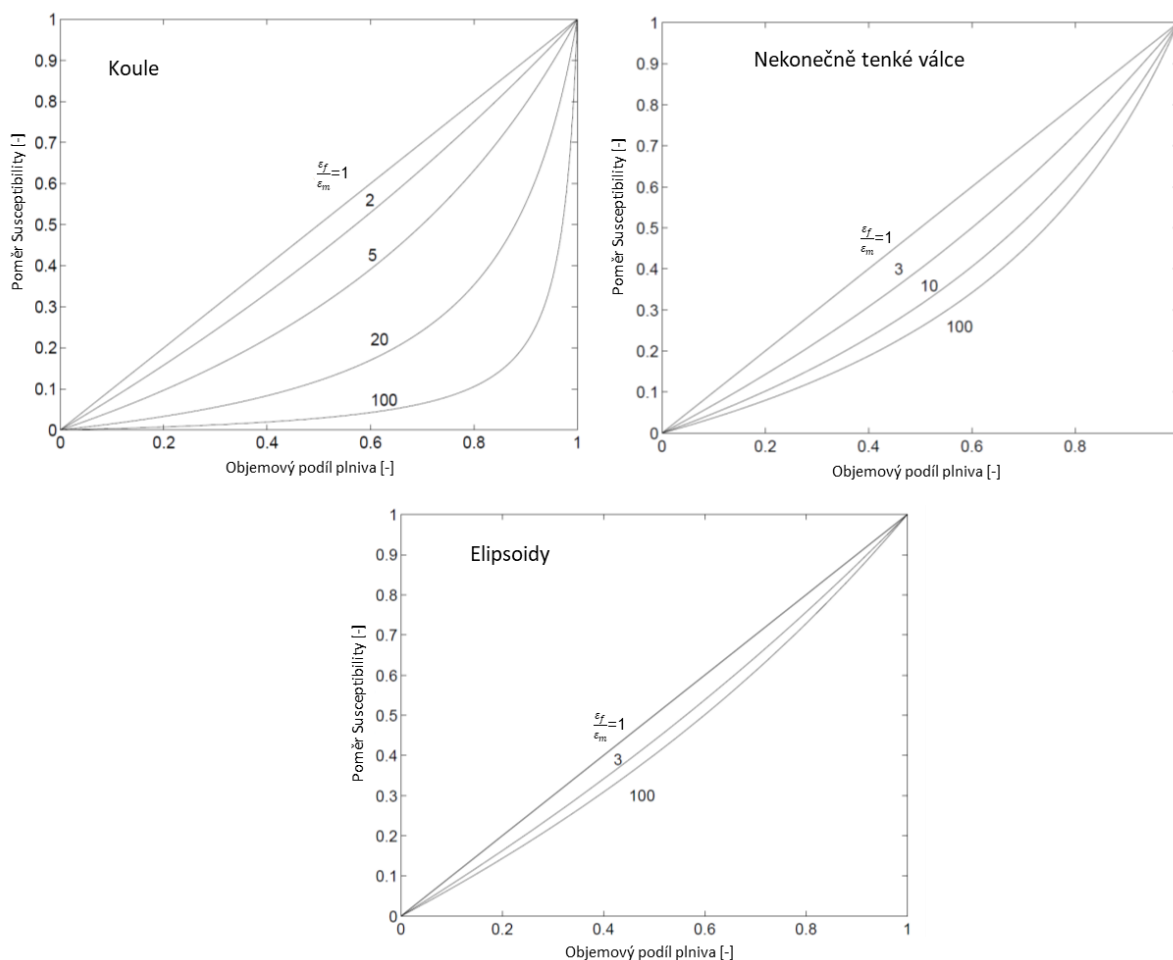
### Dielektrický kontrast

Dielektrický kontrast je dán poměrem mezi hodnotami permitivit jednotlivých složek kompozitu, je to podíl mezi permitivitou vláken a permitivitou matrice.

Pro ilustraci vlivu tvaru plniva na efektivní permitivitu kompozitního systému, následuje obr. 3.2. Je zde uvedeno zobrazení vlivu tvaru plniva pro tvar koulí, nekonečně tenkých vláken nebo elipsoidů. Za předpokladu, že všechna plniva jsou v kompozitu náhodně orientovaná, lze pro toto vyjádření použít poměr susceptibility  $S_r [-]$ , pro nějž platí [51]:

$$S_r = \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_f - \varepsilon_m} \quad (3.1.)$$

Kde  $\varepsilon_{eff}$  je efektivní permitivita kompozitu,  $\varepsilon_m$  je permitivita matrice a  $\varepsilon_f$  je permitivita vláken.



Obr. 3.2 Poměr susceptibility pro různé geometrie plniva, dielektrický kontrast 1-100 [51]

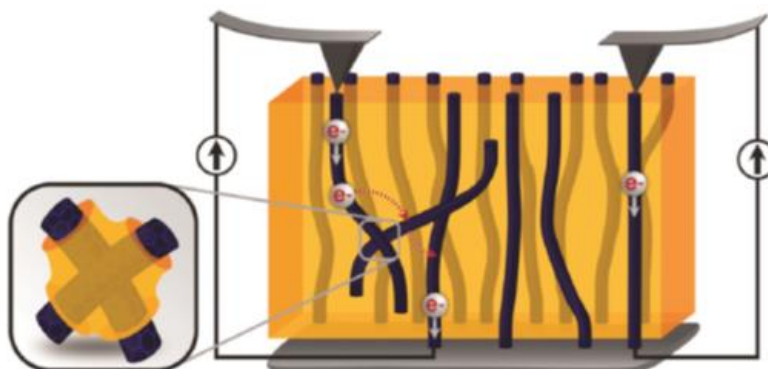
Pokud je dielektrický kontrast malý  $\frac{\epsilon_f}{\epsilon_m}=1$ , efektivní permitivita kompozitu nezávisí na tvaru plniva, čím je dielektrický kontrast větší, tím je vliv tvaru plniva zásadnější. Při dielektrickém kontrastu  $\frac{\epsilon_f}{\epsilon_m}=100$  je efektivní permitivita značně ovlivněna tvarem plniva: tvar koule odpovídá nejnižší permitivitě, nekonečně tenké válce odpovídají větší permitivitě a elipsoidy přinášejí největší efekt.

Pokud kompozit sestává ze dvou homogenních složek a mezi těmito složkami existují pevné hranice, pak dochází, kromě polarizačních mechanismů souvisejících s jednotlivými atomy a molekulami, k polarizačním jevům v měřítku nehomogenit. Efektivní permitivitu lze definovat v případě, kdy elektromagnetické pole „nevidí“ nehomogenity v materiálu. Ve frekvenčním rozsahu GHz nebo MHz je vlnová délka v měřítku centimetrů až metrů, na těchto frekvencích lze efektivní permitivitu definovat pro všechny nerezonanční materiály s mikroskopickými nehomogenitami. Efektivní permitivita je funkcí objemového podílu plniva, permitivit obou složek a je také funkcí geometrie plniva, jak bude objasněno dále v kapitole 4.4.3.

Vývoj nových technologií vyžaduje širokou škálu materiálů s měnícími se dielektrickými vlastnostmi. V některých aplikacích nelze použít materiály s nejlepšími elektromagnetickými vlastnostmi, protože je výroba těchto materiálů příliš nákladná. Takovým uhlíkovým plnivem jsou například uhlíkové nanotrubičky jedностěnné CNT nebo víceštěnné MWCNT. Schematické zobrazení přeskokového



mechanismu elektronů v polymerní matici plněné nanotrubičkami je uvedeno na obr. 3.3 [90]. V tomto případě je relevantní hledat alternativní možnosti, přičemž jednou z možných cest by mohlo být používání recyklovaných uhlíkových vláken.

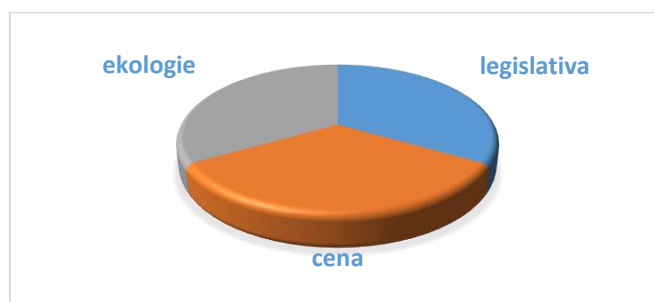


Obr. 3.3 Schéma mechanismu transportu elektronů v polymerních kompozitech plněných CNT

### Recyklace uhlíkových vláken a epoxidových kompozitů plněných uhlíkovými vlákny

Při vývoji nových materiálů je nutné uvažovat i nad životním cyklem produktů z nich vzniklých a věnovat pozornost oblasti recyklačních procesů. Hlavním problémem recyklace epoxidových kompozitů plněných uhlíkovými vlákny je vytvoření udržitelného recyklačního řetězce. Globálně je třeba vytvořit síť pro recyklaci epoxidových kompozitů plněných uhlíkovými vlákny tvořenou dodavateli společně s uživateli a výzkumníky. Pokud by došlo k podpoře EU a vlád jednotlivých zemí, došlo by k definování recyklovaných uhlíkových vláken jako ekologického a komerčního materiálu [13]. Ve stávající legislativě problematiku recyklace definuje ISO 14040, poslední aktualizace z r.2006, týkající se Environmentálního managementu. V této normě je definován LCA = metoda dopadu produktu na životní prostředí během celého jeho životního cyklu.

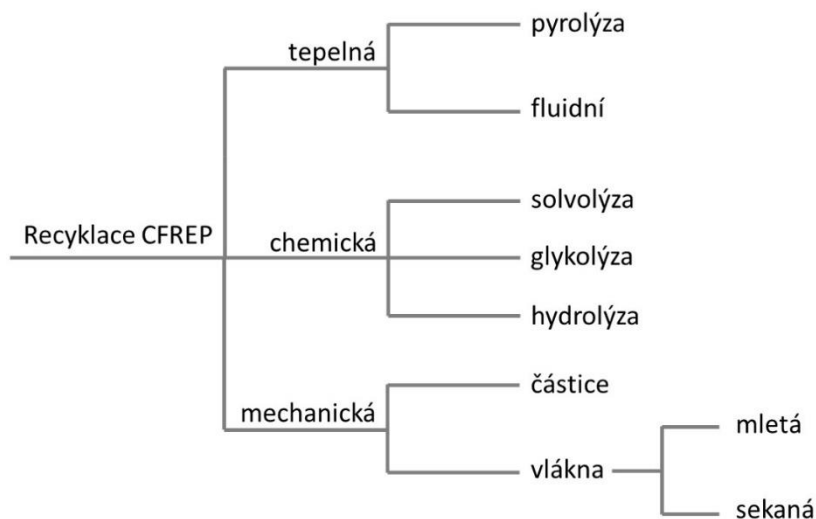
V současné době je nakládání s plastovými odpady následující: 50 % skládkování, 30 % spalování, 20 % recyklace [14].



Obr. 3.4 Aspekty ovlivňující použití recyklovaných uhlíkových vláken v kompozitech

K recyklaci epoxidových kompozitů plněných uhlíkovými vlákny jsou obvykle používány tři typy metod, viz. Obr.3.5. Jestliže se zaměříme na recyklaci uhlíkových vláken, lze použít intenzivnější metody za použití vyšších teplot nad 200°C, při vysokém tlaku, v přítomnosti kyselin, což vede k rozkladu matrice na plynné a kapalné chemikálie. U termosetových matic je recyklace problémem kvůli jejich silně síťované struktuře [15]. Běžně používané epoxidové pryskyřice je obtížné depolymerovat

na původní monomery. Objevují se i studie zaměřující se na recyklaci pryskyřice, kdy šetrnější proces recyklace probíhá za nižších teplot [16].



Obr. 3.5 Schéma druhů recyklačních metod pro vlákenné kompozity s termosetovou maticí [13]

Tepelná metoda je založena na štěpení pryskyřice pomocí tepla, vzniká tepelná energie a polymerní odpad, při chemické metodě je matrice odstraněna z vláken v reaktivním médiu, mechanická metoda spočívá v mechanickém drcení na segmenty menších a jednotných rozměrů. Během procesu recyklace pochopitelně dochází ke změnám geometrie uhlíkových vláken. Mezi úpravy délkových rozměrů patří sekání a mletí. Recyklovaná uhlíková vlákna mohou být dále použita jako částicové plnivo v technologii SMC (= Sheet Moulding Compound = lisování protlačováním), pro antistatické povlaky nebo pro výrobu vodivých plastů.

V současnosti se recyklaci epoxidových kompozitů plněných uhlíkovými vlákny věnuje několik společností v Japonsku, EU a USA s kapacitami 1000 – 2000 t/rok. (ELG Carbon Fibre 2019; Carbon Conversion 2018; KARBOREK 2018; CFK 2018). Tyto firmy používají zejména techniky chemické recyklace [13].

## 4 Dielektrické vlastnosti polymerů

Elektrické charakteristiky polymerů tvoří dvě skupiny. První skupina je obvykle stanovena z chování polymeru při nízké intenzitě elektrického pole. Do této skupiny patří efektivní permitivita (= dielektrická konstanta)  $\epsilon_{eff}$ , ztrátový činitel (= ztrátový úhel = dielektrická ztráta)  $\tan \delta$  a konduktivita (= objemová vodivost)  $\sigma$  [S/m]. Druhou skupinu tvoří charakteristiky, které jsou významné při velmi vysokém elektrickém poli, a to jsou elektrostatický výboj a elektrická pevnost  $E_p$  [V/m] [31, 39].

Rezistivita = měrný elektrický odpor  $\rho$  [ $\Omega m$ ] vyjadřuje schopnost látky odolávat elektrickému proudu a je vyjádřena pomocí Ohmova zákona jako:

$$\rho = \frac{E}{J} \quad (4.1.)$$

Kde  $E$  [V/m] je intenzita elektrického pole a  $J$  [A/m<sup>2</sup>] je proudová hustota.

Reciprokou hodnotou resistivity je konduktivita = měrná elektrická vodivost  $\sigma$  [S/m] a platí:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4.2.)$$

Konduktivitu při stejnosměrném poli zpravidla způsobuje nízkomolekulární iontová složka. V polymerech jsou tyto ionty reprezentovány například zbytky tvrdidel [28].

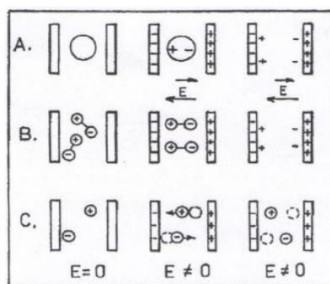
Ve vodičích se elektrony volně pohybují po celém objemu. Pokud vodič není uzemněný, stává se nabitým. Nabitý vodič může být neutralizován připojením k zemi, neboť uzemnění zastupuje nekonečný zdroj. Jestliže je vodič pozitivně nabitý a připojený k zemi, potřebné množství elektronů teče ze země do vodiče nebo naopak, než se vodič stane neutrálním [49].

Izolant či dielektrikum nemůže být neutralizováno uzemněním jako vodiče. Připojením izolantu k zemi se nedosáhne změny proudu elektronů jako u vodičů, proto je pro neutralizaci elektrostatických nábojů na izolantech třeba použít jiné metody. Mezi tyto metody patří zvýšení vlhkosti prostředí, nátěr antistatickým povlakem či použití uhlíkových plniv do polymerů [49].

Působení elektrického pole na materiál může vyvolat tři efekty. Může způsobit pohyb elektronů a iontů v materiálu; při odstranění pole tok ustane, v tomto případě se materiál nazývá elektrickým vodičem, jeho vodivost dosahuje hodnot  $> 10^5$  S/m. Zatímco pokud materiál neobsahuje volné nosiče náboje jedná se o izolant, hodnota vodivosti je  $< 10^{-14}$  S/m. Pokud je vodivost materiálu v mezích  $10^{-8}$ - $10^5$  S/m jedná se o polovodič [49]. Jestliže působení pole vytváří dočasné změny pohybu a posunu nosičů náboje, pak se materiál nazývá dielektrikum [24]. Dielektrikum je obecnější pojem než izolant. Každý izolant je dielektrikem, ale opačně to neplatí.

Dielektrika mají schopnost elektrickou energii ukládat. Vnější elektrické pole přiložené k dielektriku může vyvolat pohyb volných nosičů náboje. Jestliže vlivem elektrického pole dochází k posunu vázaných nosičů náboje, jedná se o polarizaci dielektrika. Tento posun může nastat jak u molekul a atomů, tak u elektronů, nejčastěji nastává ve všech případech současně a je velmi závislý na frekvenci pole.

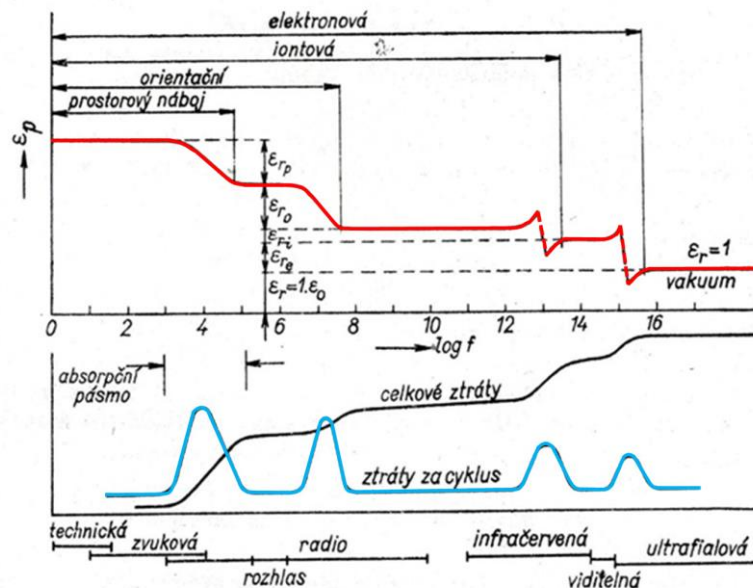
Každá látka se skládá z nabitých částic, i když je celkově neutrální. V atomovém měřítku elektrony se záporným elektrickým nábojem obklopují kladně nabitá jádra. Ideální dielektrikum neumožňuje, aby jeho elektrony působením elektrického pole přenášely náboj. Místo toho dochází vlivem elektrického pole k jejich vychýlení z rovnovážných poloh, zjednodušené schéma je na obr. 4.1.



Obr. 4.1 Odezva látek na působení elektrostatického pole  $E$  [50]:

- A. izolanty a dielektrika, vznik indukovaných dipólů, polarizace je téměř okamžitá, zcela vratná  
 B. izolanty a dielektrika, orientační polarizace je časově závislá, vratná,  
 C. vodiče, transport nábojů je časově závislý, nevratný.

Protože materiál může být tvořen distribucí nábojů mnoha různými způsoby, jeho odpověď na působení elektrického pole lze vyjádřit pomocí různých typů polarizace [51]. Tyto různé mechanismy polarizace mají různé doby odezvy. Pokud je analyzována odezva materiálu ve frekvenčním spektru, lze tyto účinky odlišit. Celková polarizace je sumou všech polarizací, které se v dielektriku v daném okamžiku při určité frekvenci uplatňují, jak je vidět na obr. 4.2. Reálná permitivita se s rostoucí frekvencí stupňovitě snižuje. V oblastech, kde reálná permitivita klesá, vykazuje imaginární permitivita maxima. V těchto frekvenčních rozsazích se odehrávají odlišné molekulární mechanismy (pohyby segmentů řetězců a orientace substituentů hlavního řetězce)[28].



Obr. 4.2 Frekvenční závislost reálné a imaginární permitivity a ztrátového úhlu u dielektrik [8]

Klasifikace látek v závislosti na jejich vnitřní struktuře podle Fröhlicha [52]:

- nepolární – mají polarizaci v optické oblasti frekvence,
- polární – mají polarizaci v infračerveném frekvenčním pásmu,
- dipolární – se navíc vyznačují orientační polarizací.

Jak již bylo zmíněno, působením vnějšího elektrického pole dochází k posunu elektricky nabitých částic díky působení elektrického pole  $E$ . Jestliže dielektrikum neobsahuje permanentní dipóly jde o dielektrikum nepolární, během polarizace zde dochází k vzájemnému posunutí elektronových obalů a jader atomu, vzniká deformační polarizace. Pokud dielektrikum obsahuje molekuly s trvalým dipólem, dochází vlivem polarizace k natočení dipólů ve směru intenzity elektrického pole a jedná se dielektrikum polární. Nepolární látky mají obvykle nízké hodnoty permitivity, objevuje u nich polarizace elektronová a iontová. Polární látky mají hodnoty permitivity v širokém rozpětí, uplatňuje se u nich zejména orientační a iontová polarizace [39], jak je vidět na obr. 4.2. Polárnost molekul ovlivňuje typ vazby mezi jednotlivými atomy a jejich prostorové uspořádání. Iontová vazba tvoří obvykle polární molekuly. Mohou být však tvořeny i vazbou kovalentní [49]. Polárnost materiálu velmi ovlivňuje jeho chování v elektrickém poli a souvisí s ní i hodnota efektivní permitivity a velikost dielektrických ztrát.

Typy polarizace podle druhu částic:

- elektronová,
- iontová = atomová,
- orientační = dipólová,
- prostorového náboje = migrační.

### Elektronová polarizace

Působením elektrické intenzity  $E$  dojde k posunu elektronů vzhledem k opačně nabitému jádru, dochází k indukovanému dipólovému momentu. Tento jev trvá přibližně  $10^{-15}$  s [39]. Po odstranění elektrického pole tato polarizace zaniká. Elektronová polarizace se projevuje na optických a ultrafialových frekvencích, jak je vidět na obrázku 4.2. Odezva takového systému znamená rezonanční chování. Kompletní popis elektronické polarizace vyžaduje kvantově mechanický přístup [51].

### Iontová = atomová polarizace

Iontová polarizace se vyskytuje u molekul, které jsou tvořeny atomy spojenými iontovými vazbami. Vychýlení iontů z rovnovážných poloh je příčinou iontové polarizace. Protože jsou ionty těžší než elektrony, tento jev trvá delší dobu, asi  $10^{-12}$  s [39]. Tato polarizace má maximální účinek v optických a infračervených vlnových délkách.

### Orientační polarizace

Vazba atomů, které tvoří molekulu, může vést k situaci, ve které má molekula dipólový moment i při absenci elektrického pole. Tato polarizace patří mezi relaxační polarizace, je způsobena otáčením permanentních dipólů v polárních látkách. Rotace dipólů ve směru intenzity elektrického pole ovlivňuje tepelný pohyb okolních molekul, doba ustálení tohoto jevu je zhruba  $10^{-2}$  -  $10^{-10}$  s. Charakteristická je pro tuto odezvu frekvenční závislost látky při nízkých frekvencích a je podstatně silnější než pro optické frekvence.

### Mezipovrchová = migrační polarizace

K této polarizaci dochází v kompozitních materiálech. Nastává v nehomogenních dielektrikách, které jsou složeny z částic či oblastí s různými hodnotami permitivity a vodivosti. Když na kompozit působí elektrické pole, tyto vodivé oblasti fungují jako polarizovatelné „makromolekuly“. Náboj se akumuluje na rozhraních mezi vodivou a nevodivou oblastí, vytváří se makroskopická polarizace. Volné náboje

migrují na makroskopické vzdálenosti, vlivem působení intenzity elektrického pole dochází k nesejnoměrnému rozložení náboje v dielektriku. Doba ustálení tohoto jevu je přibližně  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  s [39]. Dochází k velkému zvýšení polarizace při nízkých frekvencích. Tento jev je znám jako Maxwell – Wagnerův efekt a byl poprvé popsán Maxwellem [53] a později ho důkladně prostudoval Wagner [54].

Polarizační jevy je možné hodnotit z makroskopického (jsou hodnoceny vnější projevy polarizačních jevů) i mikroskopického hlediska (na základě znalostí o struktuře materiálu). V této práci je mikroskopické hledisko zanedbáno a materiál je charakterizován z hlediska makroskopického.

Během polarizace dielektrika dochází na elektrodách k hromadění nábojů, které jsou zde vázány a nezměňují vnější pole. Polarizací dochází k indukci elementárních elektrických dipólů, udržení a vytvoření těchto dipólů způsobuje vnější zdroj. Dielektrikum v podstatě vytváří kondenzátor s určitou kapacitou  $C [F]$ . Dielektrika jsou obvykle používána ve vrstvách o malé tloušťce, pro jejich popis je proto ideální deskový kondenzátor.

$$C = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{eff} \frac{S}{h} \quad (4.3.)$$

kde  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua  $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} F/m$ ,  $\varepsilon_{eff}$  je efektivní permitivita,  $h [m]$  je tloušťka vzorku a  $S [m^2]$  plocha vzorku.

#### 4.1 Dielektrická konstanta = permitivita

Uvažujeme-li izotropní kompozit tvořený maticí a plnivem, pak objemový podíl plniva je  $v_i$  a objemový podíl matrice je  $1-v_i$ . Pokud je plnivo ve formě částic, které se navzájem nedotýkají, pak efektivní permitivitu můžeme vyjádřit jako vztah mezi elektrickou indukci  $D$  a intenzitou elektrického pole  $E$ :

$$\langle D \rangle = \varepsilon_{eff} \langle E \rangle \quad (4.4.)$$

$$\langle D \rangle = v_i \varepsilon_i E_i + (1 - v_i) \varepsilon_m E_m \quad (4.5.)$$

$$\langle E \rangle = v_i E_i + (1 - v_i) E_m \quad (4.6.)$$

Kde  $\langle E \rangle$  a  $\langle D \rangle$  jsou střední hodnoty intenzity a indukce elektrického pole v kompozitu. Jestliže  $E$  a  $\varepsilon_i$  jsou konstanty, pak pro efektivní permitivitu  $\varepsilon_{eff}$  platí:

$$\varepsilon_{eff} = \frac{v_i \varepsilon_i A + \varepsilon_m (1 - v_i)}{v_i A + (1 - v_i)} \quad (4.7.)$$

kde  $A$  je poměr intenzit elektrického pole plniva  $E_i$  a matrice  $E_m$ . Za předpokladu, že pro poměr intenzit elektrických polí platí:

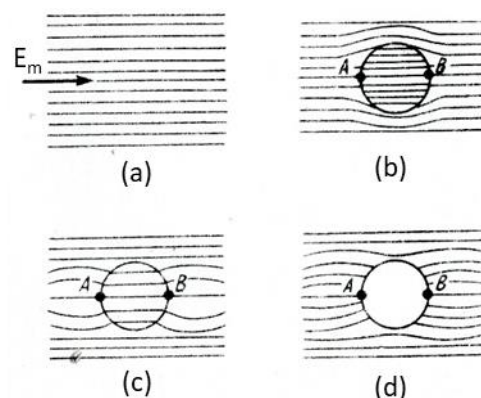
$$A = \frac{|E_i|}{|E_m|} = \frac{3\varepsilon_m}{(\varepsilon_i + 2\varepsilon_m)} \quad (4.8.)$$

Pak dostáváme základní tvar Maxwell Garnettova (MG) modelu:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m + 3v_i \varepsilon_m \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m - v_i(\varepsilon_i - \varepsilon_m)} \quad (4.9.)$$

Efektivní permitivita je materiálová charakteristika, je funkcí vnitřních i vnějších parametrů měřeného materiálu, přičemž vnitřními charakteristikami jsou koncentrace plniva, polarita vazeb, struktura molekul, typ krystalové mřížky a za vnější kritéria lze považovat teplotu, tlak, frekvenci a intenzitu

elektrického pole [39]. Permitivita je jednou z vlastností, kterou ovlivňuje množství plniva v kompozitu, proto jí bude během celé této práce věnována značná pozornost.



Obr. 4.3 Schéma působení intenzity elektrického pole na plnivo o tvaru válce, koule či elipsoidu [55]:  
 (a) směr intenzity elektrického pole v dielektrické matici bez plniva,  
 (b)  $\epsilon_m > \epsilon_i$ ,  
 (c)  $\epsilon_m < \epsilon_i$ ,  
 (d) směr intenzity elektrického pole po vložení vodivého plniva

Pokud rovnoměrné elektrické pole  $E_m$  prostupuje homogenní maticí s permitivitou  $\epsilon_m$ , pak jestliže je do této matrice vložena částice s permitivitou  $\epsilon_i$ , pole uvnitř plniva se může zcela lišit od pole v matici, jak je vidět na obr. 4.3.

Pokud na desky kondenzátoru s vakuem přivedeme napětí a vytvoříme náboje o plošné hustotě  $\sigma_0$ , vznikne mezi deskami elektrická intenzita  $E_0$  a platí:

$$E_0 = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \quad (4.10.)$$

Po vložení dielektrika se intenzita elektrického pole sníží o plošnou hustotu náboje dielektrika  $\sigma_D$ :

$$E_0 = \frac{\sigma_0 - \sigma_D}{\epsilon_0} \quad (4.11.)$$

Jestliže podělíme intenzity elektrického pole vakuového kondenzátoru a kondenzátoru s dielektrikem, získáme reálnou část permitivity  $\epsilon'$ :

$$\epsilon' = \frac{E_0}{E} = \frac{C}{C_0} \quad (4.12.)$$

Reálná permitivita vyjadřuje poměr množství energie, kterou obsahuje kondenzátor s dielektrikem (= kapacita  $C$ ) a množství energie uskladnitelné ve stejném kondenzátoru obsahující vakuem (= kapacita  $C_0$ ) [28]. Zatímco intenzita elektrického pole v kondenzátoru po vložení dielektrika do kondenzátoru klesá, kapacita kondenzátoru  $C$  roste.

Tab. II Hodnoty relativní permittivity  $\epsilon$  vybraných látek při 20°C a při frekvenci 100 Hz [56]

Materiál	$\epsilon$ [-]
Uhlíková vlákna [57]	4500
Vakuum	1,0
Epoxidové pryskyřice	5,0
Diamant	5,5 - 15,5
Grafit	12,0 - 15,0

#### 4.2 Komplexní permittivita a dielektrické ztráty

Dielektrikum se chová rozdílně ve střídavém a stejnosměrném poli, proto je i jiný matematický popis dějů, které v něm probíhají. Pokud na dielektrikum působí střídavé pole, mění se jeho elektrická indukce  $D$  a polarizace  $P$  periodicky s časem. Vzhledem k intenzitě elektrického pole  $E$  [V/m] jsou tyto veličiny fázově zpožděny a platí, že [58]:

$$E = E_0 \cos \omega t \quad (4.13.)$$

$$D = D_0 \cos(\omega t - \delta) = D' \cos \omega t + D'' \sin \omega t \quad (4.14.)$$

Veličiny  $E$ ,  $D$  a  $\epsilon$  jsou komplexní. Je-li poměr  $D_0$  a  $E_0$  frekvenčně závislý, potom platí:

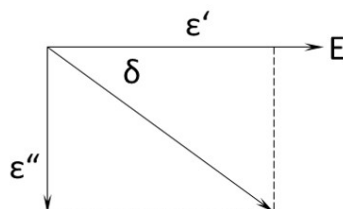
$$\epsilon'(\omega) = \frac{D'}{E_0} = \left(\frac{D_0}{E_0}\right) \cos \delta \quad (4.15.)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{D''}{E_0} = \left(\frac{D_0}{E_0}\right) \sin \delta \quad (4.16.)$$

Pak formulujeme frekvenčně závislou komplexní permittivitu jako:

$$\epsilon(j\omega) = \epsilon'(j\omega) - j\epsilon''(j\omega) = \epsilon_0(\epsilon_r' - j\epsilon_r'') \quad (4.17.)$$

kde  $\epsilon'$  je reálná a  $\epsilon''$  je imaginární část permittivity. Reálná permittivita odpovídá relativní permittivitě a imaginární část vyjadřuje ztráty. Reálná permittivita zobrazuje, kolik energie vnějšího elektrického pole je uloženo v dielektriku, reprezentuje kapacitní chování kondenzátoru. Vlivem střídavého pole dochází v dielektriku k pohybu volných a k posunu vázaných nábojů. Energie elektrického pole se mění v kinetickou energii, částečně se mění v teplo. Vzhledem k tomu, že se toto teplo nijak nevyužívá, je považováno za ztráty. Snahou vývoje nových materiálů je co nejvíce tyto ztráty eliminovat.



Obr. 4.4 Vektorové znázornění komplexní permittivity [28]



Imaginární část permitivity je vždy  $>0$  a je obvykle mnohem menší než reálná složka, reprezentuje energii spotřebovanou během periody při orientaci dipólů. U nepolárních dielektrik jsou obě složky permitivity vlivem elektronové polarizace málo frekvenčně závislé. U polárních dielektrik jsou tyto závislosti vlivem frekvence komplikovanější, neboť zde působí orientační dipólová polarizace zahrnující vliv struktury. Pro ztrátový úhel platí:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (4.18.)$$

Na obrázku 4.4 jsou zobrazeny vzájemné poměry ztrátového úhlu a reálné a imaginární permitivity. Ztrátový úhel vyjadřuje množství energie přeměněné v teplo, v ideálním dielektriku je roven nule [15]. Ztrátový úhel zahrnuje účinky dielektrické ztráty a vodivosti. Vztah vodivosti  $\sigma$  a ztrátového úhlu  $\tan \delta$  můžeme vyjádřit pomocí:

$$\tan \delta = \frac{\sigma}{2\pi f \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r} \quad (4.19.)$$

Z rovnice plyne, že při vyšších frekvencích nejsou ztráty tak výrazné.

### 4.3 Perkolační práh

Perkolace je spjata s heterogenními systémy. Pojem „percolate“ znamená protékat. Pokud jsou objemové koncentrace disperze nízké, je vzdálenost mezi částicemi plniva nedostatečná na to, aby došlo k jejich propojení a vytvoření elektrovedivé sítě. S rostoucím množstvím plniva se vzdálenost mezi částicemi plniva zmenšuje a k přenosu elektrického náboje může docházet prostřednictvím přeskokového mechanismu (viz. Obr. 3.3), což samozřejmě záleží na mikrostruktuře materiálu. Při kritické koncentraci plniva, je vzdálenost mezi částicemi a jejich shluky již dostatečná k tomu, aby došlo k jejich elektrovedivému propojení [59]. Perkolace je nelineární jev, při náhlé změně určitých parametrů kompozitního systému najednou dojde ke skokové změně v chování materiálu. Pro efektivní permitivitu je to oblast objemového podílu plniva, kolem kterého se její hodnota silně mění.

Klasickou perkolační teorii perkolace popsal Kirkpatrick již v roce 1973 [86]. Jedná se o numerický model vícesložkového materiálu a vyjadřuje ho níže uvedený vztah (4.22.).

Mechanismus vodivosti elektrovedivých polymerů popisuje perkolační teorie [59, 60, 61]. V habilitační práci ji Křesálek [61] vyjadřuje pomocí rozdělení podle objemové koncentrace plniva do třech oblastí:

$$\text{I. oblast: } v_i < v_p \quad \sigma = \sigma_m (v_p - v_i)^{-q} \quad (4.20.)$$

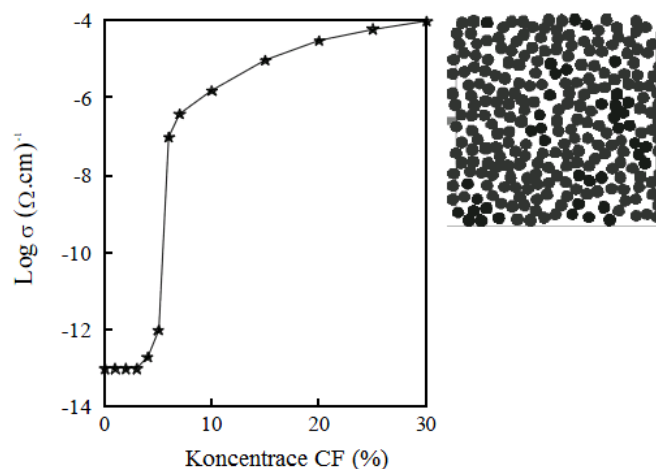
$$\text{II. oblast: } v_i = v_p \quad \sigma = \sigma_f \left( \frac{\sigma_m}{\sigma_f} \right)^s \quad (4.21.)$$

$$\text{III. oblast: } v_i > v_p \quad \sigma = \sigma_f (v_i - v_p)^t \quad (4.22.)$$

kde  $\sigma$  [S/m] vodivost kompozitu,  $\sigma_m$  [S/m] vodivost matrice,  $\sigma_f$  [S/m] vodivost vláken,  $v_i$  objemový podíl plniva,  $v_p$  objemový podíl plniva při perkolačním prahu a  $s$ ,  $t$ ,  $q$  kritické exponenty pro něž platí:

$$q = t \left( \frac{1}{s} - 1 \right) \quad (4.23.)$$

Hodnoty kritických exponentů jsou ovlivněny rozměry a strukturou plniva. Jsou stanovovány empiricky.



Obr. 4.5 Perkolační teorie [61]

Dalšími autory, kteří se věnovali vyjádření vztahů vodivosti kompozitu v závislosti na koncentraci plniva v oblasti nad perkolačním prahem jsou Mamunya a kol. [91] a Clingerman a kol. [92]. Mamunya studoval vodivost kompozitů na základě koncentrace plniva v různých typech polymerů, věnoval se vyhodnocení vlivu interakcí polymer-plnivo na vodivost. Jím navrhovaný model zohledňuje povrchovou energii polymeru, geometrii plniva a jeho tvar je:

$$\log \sigma = \log \sigma_c + (\log \sigma_F - \log \sigma_c) \left( \frac{v_i - v_p}{F - v_p} \right)^q \quad (4.24.)$$

Kde  $\sigma_c$  je vodivost kompozitu v oblasti perkolačního prahu,  $\sigma_F$  je vodivost kompozitu při maximálním obsahu plniva a  $F$  je maximální množství plniva (= 30 % objemových) a  $q$  je konstanta související s povrchovým napětím mezi plnivem a polymerem.

Matematickou interpretací tohoto problému se zabýval i Mahaman [87], který použil Sigmoidal – Boltzmannův model, pro nějž platí:

$$Y = \sigma_2 + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{1 + e^{\left(\frac{x - x_0}{\Delta x}\right)}} \quad (4.25.)$$

Kde  $Y$  je v tomto případě elektrická vodivost, závislý parametr na odpovídajícím nezávislém parametru, který je objemovým zlomkem plniva  $x$ .  $\sigma_1$  a  $\sigma_2$  jsou počáteční a konečné hodnoty vodivosti.  $\Delta x$  je sklon, který označuje strmost křivky a  $x_0$  je hodnota osy  $x$  odpovídající hodnotě osy  $y$  a platí  $x_0 = (Y_1 + Y_2) / 2$ .

## 4.4 Vybrané numerické modely stanovení permitivity

### 4.4.1 Predikce pomocí směšovacích pravidel

Pro predikci mechanických vlastností kompozitu jsou využívány modely, které využívají pro modelování idealizovanou představu o strukturním uspořádání jednotlivých složek a to v paralelním či sériovém

vzájemném uspořádání [5]. Toto uspořádání je u reálného kompozitního materiálu nereálné, neboť zahrnuje velké množství zjednodušujících předpokladů, jako např. dokonale rovnoměrné uspořádání vláken. Pro modelaci elektrických a dielektrických vlastností je obvykle používáno logaritmické směšovací pravidlo, jehož tvar je:

$$\varepsilon_i^n = 1 + n \ln \varepsilon_i \quad (4.26.)$$

$$\varepsilon^n = \sum_i \varepsilon_i^n v_i \quad (4.27.)$$

$$\ln \varepsilon = \sum_i v_i \ln \varepsilon \quad (4.28.)$$

Kde  $n$  je parametr mísení a platí ( $n = 0$  pro logaritmické pravidlo).

#### 4.4.2 Predikce permitivity pomocí základního Maxwell Garnettova modelu

Maxwell Garnettův (MG) model je nejpoužívanější kvazi-statický model pro elektromagnetické vlastnosti kompozitů s poměrně malými rozměry plniva [15-17]. Předpokladem pro použití MG je linearita dvousložkového materiálu (ani rozměry, ani chování plniva nezávisí na intenzitě aplikovaného elektromagnetického pole) a zároveň velikost plniva musí být menší než vlnová délka použitá při měření. Pokud se jedná o vodivé částice, je tento model platný pod perkolačním prahem. Tento model předpokládá izotropní matici a izotropní plnivo.

Základní MG model zohledňuje:

- permitivitu matrice a plniva,
- objemový podíl plniva,
- tvar plniva je aproximován pomocí tvaru koule.

Pokud je kompozit tvořen plnivem s permitivitou  $\varepsilon_i$  a homogenní maticí o permitivitě  $\varepsilon_m$ , lze predikovat efektivní permitivitu  $\varepsilon_{eff}$  tohoto kompozitního materiálu pomocí následujícího vztahu [51]:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m + 3v_i \varepsilon_m \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m - v_i(\varepsilon_i - \varepsilon_m)} \quad (4.29.)$$

#### 4.4.3 Predikce permitivity pomocí rozšířeného Maxwell Garnettova modelu

Rozšířený (aproximovaný) tvar Maxwell Garnettova modelu (dále označován jako MGA) je vhodný pro frekvenčně závislé dielektrické vlastnosti plniva a matrice v izotropním kompozitu s náhodným rozdělením plniva [12].

Rozšířený MGA model navíc zohledňuje [74]:

- plnivo je ve vzdálenostech větších, než jsou jeho rozměry,
- tvar plniva je aproximován pomocí různých typů geometrie, viz. Tab.III,

Tab. III Depolarizační faktory [75]

Geometrie	Směr intenzity el. pole	Depolarizační faktory		
		N <sub>x</sub>	N <sub>y</sub>	N <sub>z</sub>
Nekonečně tenká rovina	tangenciální	0	1	0
	normálový	0	0	1
Nekonečně tenký válec	tangenciální	1/2	1/2	0
	normálový	1/2	0	1/2
Koule		1/3	1/3	1/3
Sféroidy - protáhlý		N <sub>y</sub>	N <sub>x</sub>	1-(N <sub>y</sub> +N <sub>x</sub> )
Sféroidy - zploštělý		1-(N <sub>y</sub> +N <sub>z</sub> )	N <sub>z</sub>	N <sub>y</sub>

Ve skutečnosti je nereálné, aby plnivo mělo dokonalé tvary elipsoidu nebo sféroidu, takže pro jakýkoli reálný tvar je zapotřebí aproximace. Pokud lze tvar plniva aproximovat pomocí náhodně orientovaných elipsoidů, pak platí v obecné formě [3,48,49]:

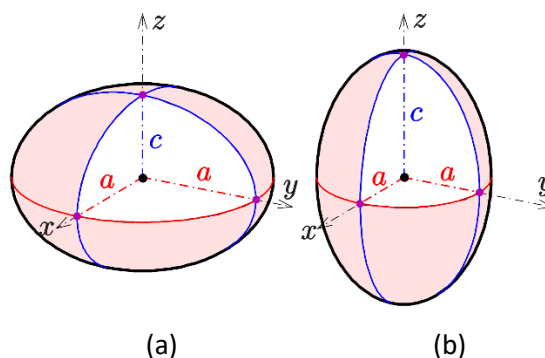
$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m + \varepsilon_m \frac{\frac{v_i}{3} \sum_{j=x,y,z} \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + N_j(\varepsilon_i - \varepsilon_m)}}{1 - \frac{v_i}{3} \sum_{j=x,y,z} \frac{N_j(\varepsilon_i - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m + N_j(\varepsilon_i - \varepsilon_m)}} \quad (4.30.)$$

Rozšířený MGA model zahrnuje poměr stran plniva pomocí depolarizačních faktorů  $N_{x,y,z}$  spjatých s polarizovatelností. Hodnoty depolarizačních faktorů vzhledem ke geometrii plniva jsou uvedeny v Tab. III. Pro faktory depolarizace platí:

$$N_x + N_y + N_z = 1 \quad (4.31.)$$

#### Vztah pro depolarizační faktor podle Kolenditsey:

Na obr. 4.6 je zobrazen sféroid [76]. Předpokládáme, že  $a_x = a_y = a$ . Z obecné definice sféroidu (= rotačního elipsoidu) vyplývá, že se jedná o těleso definované plochou vzniklou rotací elipsy s poloosami délek  $a, c$  kolem vedlejší osy (pro zploštělý rotační elipsoid, kdy platí  $a > c$ ) nebo kolem hlavní osy (v případě protáhlého rotačního elipsoidu a platí  $c > a$ ) [85].



Obr. 4.6 Sféroidy: (a) zploštělý rotační, (b) protáhlý rotační

Geometrie plniva ovlivňuje výsledné vlastnosti kompozitů tvořených maticí s tímto plnivem. V této práci byla použita krátká recyklovaná uhlíková vlákna. Důležitou charakteristikou textilních vláken je tvarový součinitel  $\alpha$  (= aspektní poměr). V textilní oblasti je tento součinitel nazýván štíhlostí vláken [69], je vyjádřen podílem délky vláken  $l$  [m] a jejich průměrem  $d$  [m].

$$\alpha = \frac{l}{d} \quad (4.32.)$$

Tab. IV Hodnoty aspektního poměru

$\alpha$	Typ plniva
1	koule
0-10	destička
desítky	krátké vlákno
1000	běžné vlákno
$\infty$	nekonečné vlákno

Za splnění předpokladů  $c > (a_x = a_y)$ , tak  $\ln(c/a) > 1$  lze tvar vlákna aproximovat jako protáhlý sféroid, pak depolarizační faktor  $N_z$  můžeme s využitím aspektního poměru (4.32.) vyjádřit jako níže uvedený vztah podle Kolenditsey [75]:

$$N_z = \frac{1}{2} \frac{\ln\left(\frac{\alpha + \sqrt{\alpha^2 - 1}}{\alpha - \sqrt{\alpha^2 - 1}}\right) \alpha - 2\sqrt{\alpha^2 - 1}}{(\sqrt{\alpha^2 - 1})^3} \quad (4.33.)$$

#### Vztah pro depolarizační faktor podle Balzana:

Za splnění předpokladů  $c > a$ , tak pro parametr  $N_z$ , platí podle Balzana [78](obr. 4.6. b):

$$N_z = \left(\frac{a}{c}\right)^2 \ln \frac{c}{a} \quad (4.34.)$$

Jestliže platí, že délka vláken  $l = 2c$  a pro poloměr vláken platí  $r = a$ , respektive pro průměr vláken pak platí  $d = 2a$  a depolarizační faktor  $N_z$  můžeme s využitím vztahu (4.32.) vyjádřit jako:

$$N_z = \left(\frac{d}{l}\right)^2 \ln(\alpha) \quad (4.35.)$$

Pro konkrétní případ krátkých vláken s permitivitou  $\epsilon_f$ , objemovým podílem vláken  $v_f$  a za předpokladu aproximace protáhlého sféroidu dostáváme podle Rosy [70].

**MGA podle Rosy:**

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_m + \frac{\frac{vf}{3}(\epsilon_f - \epsilon_m) \left[ \frac{\epsilon_m}{\epsilon_m + \epsilon_f} + \frac{\epsilon_f}{\epsilon_m + N_z(\epsilon_f - \epsilon_m)} \right]}{1 - \frac{vf}{3}(\epsilon_f - \epsilon_m) \left[ \frac{1}{\epsilon_m + \epsilon_f} + \frac{N_z}{\epsilon_m + N_z(\epsilon_f - \epsilon_m)} \right]} \quad (4.36.)$$

Porovnání jednotlivých modelů efektivní permitivity s použitím mezí uvedených v (6.1.-6.2.) a s využitím vztahů (4.29.-4.37.) a porovnání s experimentálně získanými hodnotami permitivity naměřenými třemi různými metodami A, B, C je uvedeno v kapitole 7.2.1. (obr. 7.5.).

**4.4.4 Určení prahu perkolace****Zohlednění geometrie plniva:**

Perkolační objemový podíl plniva ve formě krátkých uhlíkových vláken Balzano a kol. [78] definuje vztahem:

$$v_p = 4,5 \frac{d}{l} = \frac{4,5}{\alpha} \quad (4.37.)$$

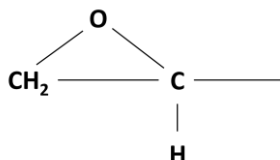
## 5 Kompozitní systém

### 5.1 Epoxidové pryskyřice

V této práci byla zvolena jako matrice epoxidová pryskyřice. Epoxidové pryskyřice mají mnoho výborných užitných vlastností, vynikají dobrou adhezí k celé řadě materiálů, vysokou tvrdostí a chemickou i tepelnou odolností po vytvrzení. Jsou tvarově stálé a během procesu přípravy výroby se málo smršťují. Jsou používány pro výborné mechanické vlastnosti a dobrou houževnatost [14, 25].

Epoxidové pryskyřice patří mezi reaktoplasty, které tvoří trojrozměrné husté sítě molekul. Jsou to amorfní polymery vznikající pomocí zesíťování. Při výrobě reaktoplastů dochází k tzv. vytvrzování, kdy energie, způsobující zesíťování polymeru, může být vytvořena pomocí tepla, záření nebo prostřednictvím jiné chemické sloučeniny (tvrdidla = katalyzátoru). Mezi molekulami polymeru díky této energii dochází ke vzniku kovalentních vazeb. Po ukončení vytvrzování není možné reaktoplasty znovu tvářet nebo tavit, protože jsou tvořeny prostorově zesíťovanou pevnou strukturou [26].

Více než 75 % epoxidových pryskyřic je tvořeno glycidy etherovými deriváty bisfenolu A. Epoxidové pryskyřice vznikají pomocí polyreakce bisfenolů s epichlorhydridem. Při jejich vytvrzování se využívá reaktivity epoxidových i hydroxylových skupin lineárního polykondenzátu a k zesíťování se používají polyamidy nebo anhydridy polykarbonových kyselin [14]. Během této polyadiční reakce nedochází ke vzniku vedlejších produktů. V průmyslu bývá tato poměrně rychlá reakce označována gelltime (= lici životnost) a trvá obvykle 10 - 30 min. Při přípravě epoxidových pryskyřic je třeba dodržovat dávkování doporučené výrobcem (poměr mezi pryskyřicí a tvrdidlem) a to především proto, aby vhodně zreagovaly funkční skupiny pryskyřice i tvrdidla. Jinak mohou být ovlivněny mechanické i elektrické vlastnosti výsledných pryskyřic [8]. Tyto matrice se vytvrzují teplem, během vytvrzování stoupá jejich viskozita, až se přemění v pevné látky.



Obr. 5.1 Chemická struktura epoxidové skupiny [27]

Jako tvrdidla se obvykle používají: polyaminy, anhydridy polykarboxylové kyseliny, polythioly nebo formaldehydové pryskyřice (fenolické, močovinnové, melaminové, fenolické)[14].

Obecné vlastnosti plastů jsou závislé na chemickém složení polymeru, molekulové hmotnosti, struktuře, na přísadách a na teplotě. Co se týče elektrických vlastností jsou epoxidové pryskyřice obvykle izolanty a dochází u nich k elektrostatickým jevům [25].

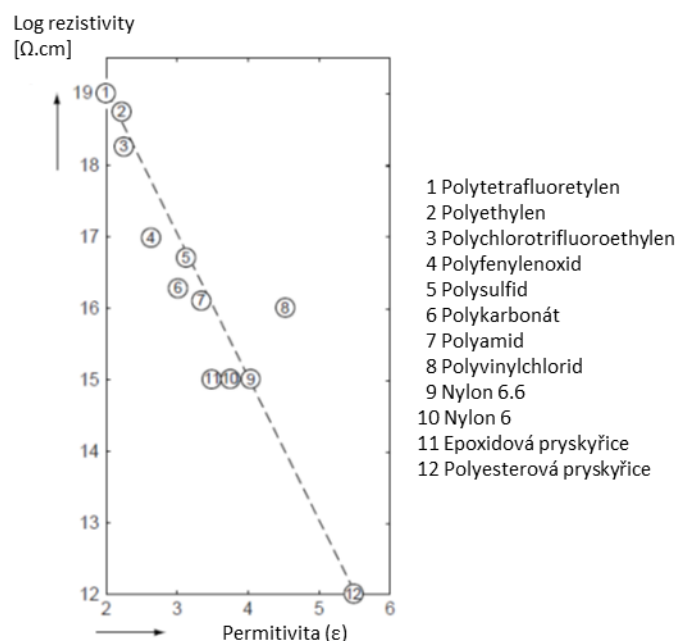
Tab. V Vlastnosti epoxidových pryskyřic od různých autorů

	Vrbka [5]	Hasdenteufel [8]	Mleziva [28]	Häberle [29]
Hustota [kg/m <sup>3</sup> ]	1100-1400	1200-1250	1200	1100-1400
Pevnost v tahu [MPa]	35-90	33-62	40-90	70
Modul pružnosti [GPa]	2,1-6,1	2,8-4	3,5-4,0	N*
Permitivita při f=50Hz	N*	3,50-4,95	3,55	3,7-4,2
Ztrátový úhel při f=50Hz, f=1MHz	N*	10 <sup>-3</sup> ; 10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup> ; 10 <sup>-2</sup>	70; N*
Rezistivita objemová [Ωm]	N*	10 <sup>13</sup> -10 <sup>15</sup>	10 <sup>13</sup>	10 <sup>14</sup>
Rezistivita povrchová [Ω]	N*	10 <sup>12</sup> -10 <sup>14</sup>	10 <sup>12</sup>	N*
Rázová houževnatost [kJ/m <sup>2</sup> ]	N*	8-21	5-12	N*

N\* ...neuveveno

Elektrické vlastnosti epoxidových pryskyřic určuje vysoká polarita epoxidových funkčních skupin. Ovlivňuje především frekvenční závislost dielektrických ztrát a permitivity. Elektrické vlastnosti také ovlivňují použitá tvrdidla. Plasty zpravidla nereagují na stejnosměrné pole. Působením dostatečně silného střídavého pole však může docházet k polarizaci. Dipóly mohou být tvořeny atomovými skupinami nebo molekulami se střední atomovou hmotností a substituenty vázanými na makromolekulách [25].

K rozšíření používání epoxidových pryskyřic došlo v padesátých letech 20.století. V počátcích se používaly k elektroizolačním aplikacím, v současnosti je jejich použití velmi široké od nátěrových hmot po lepidla, zalévací a lisovací hmoty až po kompozitní materiály a pojiva pro lamináty [28].



Obr. 5.2 Korelace mezi objemovou vodivostí a permitivitou polymerů

Jak je vidět z obr. 5.2 [31], většina polymerních materiálů patří do kategorie dielektrik nebo izolátorů s elektrickou vodivostí nižší než 10<sup>-14</sup> S/m. Pro zvýšení jejich vodivosti je nutné naplnit polymerní matici



elektricky vodivými částicemi nebo nanočásticemi, jako jsou elektricky vodivá uhlíková či grafitová plniva různých tvarů a velikostí [32].

## 5.2 Konstrukční kompozity

Podle normy ČSN EN 16245 [17] je kompozit pevná látka tvořená nejméně dvěma fyzikálně a/nebo chemicky rozdílnými složkami, které jsou navzájem rozlišitelné a oddělené rozhraním. Ze samotné podstaty kompozitů tedy plyne, že jejich vlastnosti nemohou být jednoznačné [18]. Kompozit lze popsat pomocí koncentrace plniva (objemový či hmotnostní podíl), koncentrační distribuce částic (rozsah smíšení fází) a orientace částic. V závislosti na geometrii a rozložení výztuže mohou mít kompozity izotropní nebo anizotropní strukturu [19].

Části kompozitního systému tvoří:

- Matrice,
- plnivo (výztuž),
- mezifázové rozhraní.



Obr. 5.3 Schéma kompozitu plněného uhlíkovými vlákny:  
(a) detail příčného řezu uhlíkového vlákna v kompozitu,  
(b) detail podélného pohledu na mezifázové rozhraní [20].

Zjednodušeně lze považovat matici a plnivo za homogenní části heterogenního systému, které vedle sebe mohou existovat v rovnováze. Ovšem homogenita těchto složek závisí na tom z jakého hlediska (mikro, makro) hodnotíme strukturu jednotlivých složek.

**Matrice** je spojitá, tvoří pojivo, které drží kompozit pohromadě, bývá méně tuhá. V textilních kompozitech je matrice obvykle tvořena polymery (reaktoplasty či termoplasty), může být i anorganická, skleněná či keramická nebo kovová. Mezi reaktoplasty (termosety) patří epoxidové, fenolové, polyesterové, vinylesterové a polyuretanové pryskyřice.

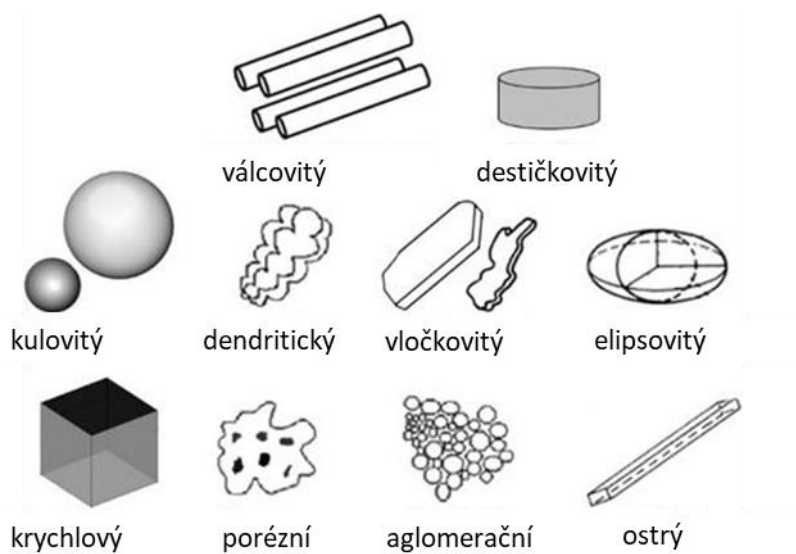
**Plnivo** tvoří obvykle výztužnou složku (výztuž). Geometrické charakteristiky plniva jsou velikost, tvar a distribuce částic. Rozložení plniva může být spojitě (agregované) nebo nespojitě (segregované).

Rozdělení kompozitů podle velikosti plniva [21]:

- Nanokompozity – částice v řádech nm,
- Mikrokompozity – největší příčné rozměry částic jsou v rozmezí  $10^0 - 10^2 \mu\text{m}$ ,
- Makrokompozitní materiály – největší příčné rozměry částic v rozmezí  $10^0 - 10^2 \text{mm}$ .

Plnivo lze podle tvaru rozdělit na:

- Vlákna:
  - dlouhá, často ve formě rovingů (prameny = kabely),
  - krátká, která podle druhu použité výrobní technologie rozdělujeme na:
    - mletá = milled,
    - sekaná = chopped.
- Částice, jejichž schematický přehled zobrazuje obr. 5.4.
- Tkaniny, pleteniny nebo netkané textilie (rohože). Tyto textilie mohou být použity v kompozitu v jedné (lamino) či více vrstvách (laminát).



Obr. 5.4 Různé tvary a geometrie částic [22]

Druhy vláken obvykle používané v kompozitech jsou vlákna uhlíková, skleněná, polymerní, kovová nebo keramická. V této práci se dále budeme zabývat vlákny uhlíkovými. Polymerní kompozitní materiály plněné vlákny se v konstrukčních aplikacích používají zejména pro nízkou měrnou hmotnost kompozitních dílů při zachování vysokých hodnot jejich pevnosti a tuhosti.

Typ a druh matrice a plniva ovlivňují mezifázové rozhraní mezi těmito dvěma typy složek a také výsledné vlastnosti kompozitu. Zvoleným poměrem matrice a plniva lze ovlivnit celou řadu vlastností kompozitu, mimo jiné i elektrickou a tepelnou vodivost [20, 23, 24].

**Mezifázové rozhraní** je přechodovou oblastí o velikosti několika nanometrů na rozhraní obou složek kompozitu. Pro mezifázové rozhraní je určující adheze mezi matricí a plnivem, vzniká interakcí mezi těmito složkami. Kvalitu mezifázového rozhraní ovlivňuje druh použité povrchové úpravy plniva. Ideální mezifázové rozhraní je tenké, dokonale těsné, bez jakýchkoliv vad či poruch. Z fyzikálních vlastností mezifázového rozhraní je obecně věnována velká pozornost mechanickým vlastnostem, protože napětí vzniklé v matrici se právě prostřednictvím rozhraní přenáší na výztužnou složku. Z chemických vlastností je pro rozhraní určující povaha chemických vazeb mezi matricí a plnivem, pevnost těchto vazeb je ovlivněna vzájemnou adhezí těchto složek. Dielektrické chování polymerních kompozitů obsahujících vodivé plnivo je v případě heterogenních systémů předmětem polarizace

rozhraní, kdy jedna ze složek kompozitu má vyšší elektrický odpor ve srovnání s ostatními [9], což je obecně známé jako Maxwell Wagnerův efekt a bylo podrobněji popsáno v kap. 4.

Mechanismy adheze jsou: adsorpce a smáčení, vzájemná difuze, elektrostatická přitažlivost (mezi dvěma opačně nabitými povrchy či ionty), chemická vazba (slučitelné vazby mezi oběma typy složek) a mechanická adheze.

### Objemový a hmotnostní podíl plniva

Jedním z nejdůležitějších faktorů při navrhování nového kompozitního systému je relativní zastoupení jednotlivých složek [12]. V teoretických studiích se pro toto vyjádření používá objemový podíl, v praxi se častěji používá hmotnostní podíl [34] (například textilní směsování je také hmotnostní). Vzorky připravené během této práce vznikly pomocí hmotnostního podílu, teoretické modely však pracují s podílem objemovým, proto jsou níže uvedeny vztahy (5.1. a 5.2.) pro oba podíly, všechny prediktivní modely uvedené v kap.4.4. také využívají objemového podílu vláken.

Pro objemový podíl  $v_i$  i-té složky platí:

$$v_i = \frac{V_i}{V} = \frac{V_i}{\sum V_i} = \frac{\frac{m_i}{\rho_i}}{\sum \frac{m_i}{\rho_i}} = \frac{\frac{w_i m}{\rho_i}}{\sum \frac{w_i m}{\rho_i}} = \frac{w_i}{\rho_i \sum \frac{w_i}{\rho_i}} \quad (5.1.)$$

$V_i$  je dílčí objem i-té složky a  $V$  je celkový objem kompozitu.

Pro hmotnostní podíl  $w_i$  i-té složky platí:

$$w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{V_i \rho_i}{\sum V_i \rho_i} = \frac{V v_i \rho_i}{\sum V v_i \rho_i} = \frac{v_i \rho_i}{\sum v_i \rho_i} \quad (5.2.)$$

$m_i$  je dílčí hmotnost i-té složky,  $\rho_i$  je hustota i-té složky a  $m$  je celková hmotnost kompozitu.

### 5.3 Uhlíková vlákna

Uhlíková vlákna se získávají strukturální přeměnou výchozích organických pevných nebo plyných uhlíkatých sloučenin. Tato vlákna obsahují uhlík uspořádaný v dlouhých grafenových rovinách. Podle podílu uhlíku se uhlíková vlákna dělí na karbonizovaná obsahující 91-98 % uhlíku a grafitová obsahující více než 98 % uhlíku [9]. Obecné vlastnosti uhlíkových vláken jsou vysoká pevnost v tahu, vysoký modul pružnosti v tahu, nízká měrná hmotnost, vysoká odolnost vůči chemikáliím, vysoká odolnost vůči vysokým a nízkým teplotám, nulová sorpce vody, dobrá elektrická vodivost (odvod statického náboje) a podobně [27].

Podle výchozího materiálu (prekursoru) se uhlíková vlákna dělí na vlákna z PAN, vlákna z VS, vlákna ze smol a vlákna z plynné fáze. Vysokých pevností se dosahuje u vláken na bázi PAN, zatímco vysokého modulu především u vláken vyráběných z mezofázových smol. První uhlíková vlákna z PAN prekursoru byla vyvinuta v Osace v r. 1961 [30]. V současnosti se produkcí těchto vláken zabývá mnoho společností na celém světě (Toho, Toray, Zoltek, Hexcel...).

Tab. VI Selekce vlastností uhlíkových vláken

	<b>Morgan [30]</b>	<b>Grégr [33]</b>	<b>Macek [34]</b>
<b>Hustota [kg/m<sup>3</sup>]</b>	1700-1900	1800-2000	N*
<b>Pevnost v tahu [MPa]</b>	2000-8000	2000-6000	3500-5500
<b>Modul pružnosti [GPa]</b>	300-700	230-950	230-950
<b>Rezistivita [μΩm]</b>	2,5-10	10-20	N*

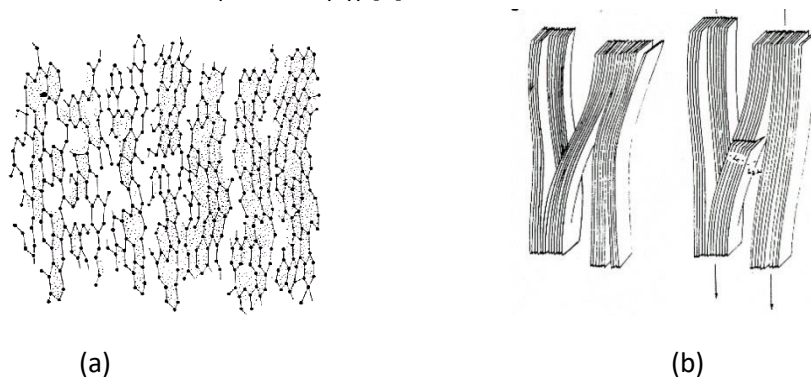
N\* ...neuveveno

Jako plnivo byla v této práci vybrána recyklovaná uhlíková vlákna (carbon fibre recycled = CFR). Uhlíková plniva, která jsou často využívána v mnoha formách, mohou být tvořena grafenovými částicemi či destičkami, uhlíkovými částicemi, uhlíkovými sazemi (carbon black = CB), uhlíkovými vlákny (carbon fibre = CF), uhlíkovými nanotrubičkami (CNT či MWCNT) či fullereny [35]. Recyklovaná uhlíková vlákna jsou v porovnání s ostatními uhlíkovými plnivy cenově dostupná, cenu této vstupní suroviny v porovnání s některými jinými typy uhlíkových plniv (výčet není komplexní, pouze ilustrativní), lze vidět z Tab.VII. Nekonečná uhlíková vlákna se používají u špičkových kompozitních výrobků, kde je jejich využití rentabilní.

Tab. VII Příklady geometrie a cen různých uhlíkových plniv [6, 36, 37]

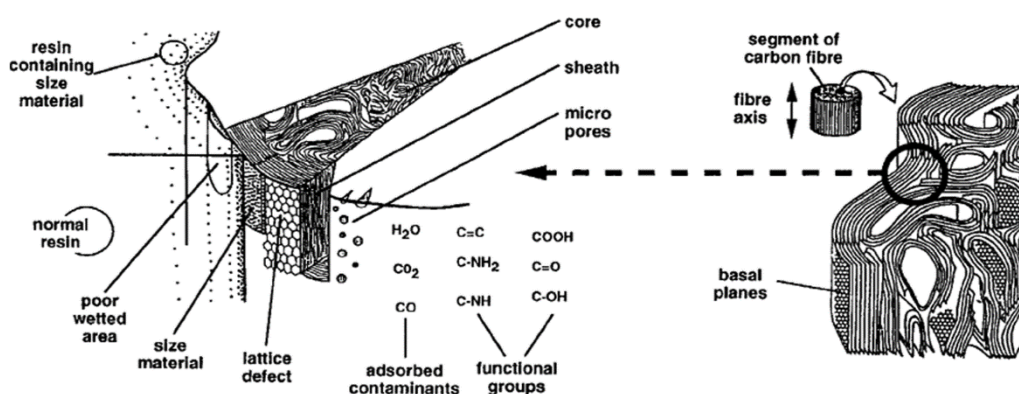
<b>Uhlíkové plnivo</b>	<b>Tvar</b>	<b>Rozměry</b>	<b>Cena [100gr/CZK]</b>
<b>Recyklovaná CF</b>	krátká vlákna	d=7μm, l=100μm	235,-
<b>Uhlíková vlákna</b>	nekonečná vlákna	d=8μm	1000,-
<b>Grafit</b>	prášek	l=d<150 μm	5240,-
<b>MWCNT</b>	vícetěnné nanotrubičky	d= 6-13 nm, l=2,5-20 μm	6250,-
<b>Nano CF</b>	vlákna složená z kónických destiček	d=100 nm, l=20-200 μm	20240,-

Základní strukturální jednotkou uhlíkových vláken je grafenová rovina tvořená pásem uhlíkových atomů široký několik nm a dlouhý několik stovek nm. Pásky jsou mírně zvlněné, mají nepravidelný obrys a mohou obsahovat strukturální defekty, četné mikro dutiny, mikrotrhliny a mřížkové vady. Ve velkých objemech jsou tyto pásky naskládány na sobě a tvoří mikrofibrily (obr. 5.5.(b)), které jsou orientovány téměř rovnoběžně s osou vláken. Tyto útvary nejsou dokonale grafiticky uspořádány, lze je tedy označit jako turbostratické (obr. 5.5.(a)) [7].



Obr. 5.5 Morfologie CF: (a) detail nedokonalé turbostratické struktury [38] (b) mikrofibrily [7]

Uhlíková vlákna na bázi polyakrylonitrilu obsahují jádra s turbostratickou strukturou a jejich povrch je tvořen grafenovými vrstvami orientovanými (= bazálními rovinami) podél osy vlákna. Pevné kovalentní vazby jsou přednostně nasměrované podél osy vlákna. Tuhé makromolekuly jsou také orientovány podélně s osou vlákna. Úhel mezi vazbami uhlíku je  $120^\circ$ , molekula je planární. Díky překryvu  $\pi$ -elektronů mají všechny vazby v benzenovém jádře stejnou délku 0,138nm (průměr délek jednoduché a dvojně vazby). Vlivem hybridizace tvoří  $\pi$ -elektrony plynulé hybridizované orbitály nad a pod rovinou kruhu. V rovinách mají uhlíková vlákna vazby kovalentní, mezi rovinami van der Waalsovy. Rozdíl mezi vazebnými silami v rovinách a mezi rovinami způsobuje anizotropii mechanických a elektrických vlastností uhlíkových vláken [7, 18]. Elektrony jsou delokalizovány nad a pod bazálními rovinami, mohou se v tomto prostoru pohybovat a způsobují tak elektrickou vodivost uhlíkových vláken. Struktura uhlíkových vláken na bázi PAN nedosahuje dokonalé struktury grafitu, v turbostratické formě uhlíku je vzdálenost mezi rovinami vždy větší než u grafitu kvůli přítomnosti  $sp^3$  vazeb [39].



Obr. 5.6 Schema mikrostruktury uhlíkových vláken na bázi PAN [40]

Výroba uhlíkových vláken se skládá z několika kroků: zvláknění PAN za mokra, pomalá stabilizace PAN při  $200-300^\circ\text{C}$  na vzduchu, pod tlakem, ve vláknech probíhá cyklizace na úkor nitrilové skupiny. Dále karbonizace při dlouhém zahřátí na  $1000-1400^\circ\text{C}$  v dusíkové atmosféře, dochází k vytváření polykondenzovaných aromatických makromolekul (a odštěpování molekul  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ), které tak vytvářejí základ grafitické struktury. Následuje grafitizace při  $2000-3000^\circ\text{C}$  v čistém argonu, dochází k zvětšování krystalických celků a působením tahu dochází ke zvýšení orientace vnitřní struktury vláken a tím ke zvýšení anizotropie mechanických, tepelných a elektrických vlastností. A nakonec z povrchových úprav (obr. 4.7.), které zvyšují povrchovou energii pro lepší smáčení, a z preparace neboli sizingu, což je nános vrstvy, která vlákna chrání před poškozením, udržuje pohromadě monofily v káblíku a současně usnadňuje další zpracování vláken [18]. Sizing je obvykle tvořen tenkou vrstvou pryskyřic o tloušťce  $100-200$  nm [1], na uhlíková vlákna je nanášen zejména kvůli zvýšení povrchové reaktivity vláken a také ke zvýšení povrchové energie [19], jinak uhlíková vlákna vykazují zpravidla malou povrchovou energii a nejsou schopná tvořit silné mezifázové vazby s maticí.

V počátcích výroby uhlíkových vláken byl používán sizing na bázi rozpouštědel, nyní se obvykle nepoužívá. V současnosti jsou využívány jako sizing emulze na vodní bázi, obsahující stejné funkční skupiny jako konečná polymerní matrice používaná v kompozitech [30].

## 5.4 Plazmatické úpravy povrchu recyklovaných uhlíkových vláken

Klíčovou roli v kompozitech plněných uhlíkovými vlákny hraje rozhraní na pomezí vláken a matrice. Vhodná chemická modifikace povrchů může vlákna učinit snadno smáčitelnými, tím dojde k redukci dutin a bublin, které se v kompozitech mohou vyskytovat především na rozhraní vláken a pryskyřice. Aplikace plazmového zpracování k funkcionalizaci povrchu recyklovaných uhlíkových je výhodná oproti jiným úpravám, především díky možnosti přesného nastavení parametrů úpravy (tlak plynu, volba a výkon zdroje) [6]. Zároveň doba provedení plazmatických úprav je poměrně krátká.

Plazmatická povrchová úprava je proces suché reakce a v závislosti na podmínkách procesu může mít následující účinky, které se mohou objevit současně:

- čistí povrch vláken a vytváří hydrofilní povrch,
- odstraní velmi tenkou povrchovou vrstvu mikroleptáním,
- proniká do horních několika molekulárních vrstev (asi 10 nm) a upravuje povrch, vytváří novou povrchovou chemii, což umožňuje lepší mezifázovou adhezi v kompozitech,
- přes aktivované druhy inertních plynů dochází k zesíťování, kde dva nebo více paralelních polymerních řetězců jsou vzájemně propojeny pomocí inertního plynu, jako je  $O_2$  nebo He či Ar, vedlejší produkty umožní vytvořit vazby na sousední řetězce.

Typické plyny používané k vytvoření plazmy [30]: vzduch – je reaktivnější než  $N_2$  nebo  $NH_3$  (na vláknech byly detekovány skupiny –COOH a –OH),  $O_2$  - působí především na okrajové a bazální roviny (dochází k aktivaci a zvýšení počtu povrchových ploch. Skupiny –OH, =O, –C=O, –COOH, –COOX a –CO<sub>3</sub>),  $NH_3$  – účinkuje pouze na okrajové roviny (může zavést alifatické a aromatické aminy –CNH<sub>2</sub> a některé iminy –C=NH),  $N_2$  – má účinek podobný  $NH_3$ , Ar – zvýší počet aktivních míst, ale nemění celkovou plochu.

Plazma je částečně nebo plně ionizovaný plyn obsahující elektrony, ionty a neutrální atomy nebo molekuly, kde atomy mají tolik kinetické energie, že valenční elektrony jsou uvolněny srážkami na úrovni atomové [30, 42, 43]. V případě plazmové modifikace plyny se na povrchu vláken tvoří „polymerní film“ obsahující reaktivní funkční skupiny. Tento „polymerní film“ obecně dobře přilne k vláknům pomocí kovalentních chemických vazeb [44]. U uhlíkových vláken při plazmatickém ošetření obvykle dochází k zvýšení drsnosti povrchu [45]. Mezi nevýhody použití plazmatického působení patří, že se plazmou ošetřené povrchy mohou deaktivovat, když jsou vystaveny vzduchu a to v důsledku rekombinace radikálů, a musí být okamžitě začleněny do matrice [45]. Jedním z možných důvodů ztráty účinnosti plazmatického ošetření uhlíkových vláken po delší době skladování je to, že adheze závisí na aktivních chemických skupinách vnějšího povrchu vláken. Dlouhodobé vystavení těchto míst na vzduchu vede k povrchové reorganizaci, která snižuje celkovou povrchovou energii [47]. Plazmatické ošetření může vyvolat hlubší lokální oxidace vedoucí ke vzniku štěrbin, jak uvádí např. Donnet [48].

## 6 Experimentální část

Při vývoji nového kompozitního materiálu určeného pro povrchovou úpravu součástí pracovních zařízení ve firmě Havel composites bylo nutné zvolit takový materiál, který by eliminoval statický náboj u dílů tvořených lamináty z uhlíkových tkanin. Jak je uvedeno v úvodu této práce, jako řešení bylo zvoleno opatření těchto dílů povrchovou vrstvou tvořenou epoxidovou pryskyřicí s plnivem. Vzhledem k tomu, že epoxidová pryskyřice je izolátorem, je třeba jako plnivo zvolit takový materiál, který je schopen svod elektrostatického náboje zajistit. V praxi není možné testování celé řady vhodných plniv, je třeba zvolit co nejjednodušší přístup, tedy reálně použitelný model predikování dielektrických vlastností těchto kompozitů.

Uvažujeme-li o dvoufázové směsi, kde permitivita matrice je  $\epsilon_m$  a permitivita vláken je  $\epsilon_f$ , pak meze, které nelze překročit, jsou dány:

$$\min\{\epsilon_m, \epsilon_f\} \leq \epsilon_{\text{eff}} \leq \max\{\epsilon_m, \epsilon_f\} \quad (6.1.)$$

Po dosažení konkrétních hodnot platných pro tento experiment uvedených v Tab. II, získáváme:

$$\min\{5, 4500\} \leq \epsilon_{\text{eff}} \leq \max\{5, 4500\} \quad (6.2.)$$

Po dosažení hodnot permitivit uhlíkových vláken a matrice v konkrétním případě tohoto experimentu, dostáváme dielektrický kontrast  $\frac{\epsilon_f}{\epsilon_m} = 900$ .

Důležitým parametrem při specifikaci kompozitních vzorků je poměr mezi velikostí plniva a vlnové délky použitého pole. Pokud je tento poměr mnohem menší než jedna, lze plnivo považovat za homogenní [51]. Anizotropní struktura vláken je tedy dále zanedbána.

### 6.1 Návrh kompozitního systému

V této studii jsou použita krátká recyklovaná uhlíková vlákna na bázi PAN o délce  $l = 100 \mu\text{m}$  a průměru vláken  $d = 7 \mu\text{m}$ , platí  $l > d$  a aspektní poměr je  $\alpha = 14,29$ .

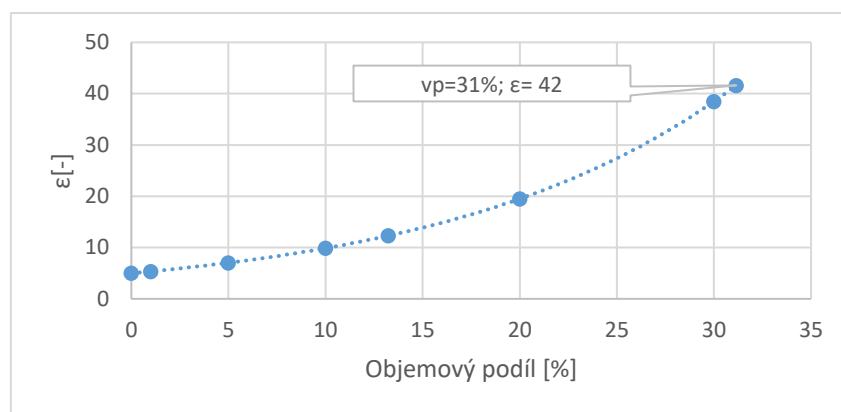
#### Předpoklad perkolačního prahu

Podle Balzana je pro určení perkolačního prahu polymerních kompozitů plněných uhlíkovými vlákny doporučen empirický vztah (4.34.) Jestliže do tohoto vztahu dosadíme rozměry průměru a délky vláken použitých v tomto experimentu, dostáváme hodnotu perkolačního prahu:

$$v_p = 31 \% \text{ objemových}$$

Pokud je pro výpočet průběhu efektivní permitivity v oblasti koncentrace plniva do perkolačního prahu použito logaritmické směšovací pravidlo, vidíme z obr. 6.1., že při objemovém podílu vypočteném podle vztahu Balzana, by měla očekávaná permitivita kompozitu dosahovat hodnoty:  $\epsilon = 42$ .

Predikce hodnot permitivity pilotních kompozitních vzorků je založena na použití vztahů (4.26.-4.28.), kde dosadíme hodnoty permitivit pro studovanou epoxidovou matici  $\epsilon_m$  a pro uhlíková vlákna  $\epsilon_f$ , v mezích uvedených ve vztazích (6.1.-6.2.), získáváme údaje uvedené v obr. 6.1. Nevýhodou logaritmického směšovacího pravidla je to, že stejným způsobem popisuje kompozitní systémy s jinou geometrií a rozložením složek, pro základní orientaci je však dostačující.



Obr. 6.1 Návrh efektivní permitivity studovaného kompozitu pro různé hmotnostní koncentrace pomocí logaritmického směšovacího pravidla

## 6.2 Popis studovaných kompozitních vzorků

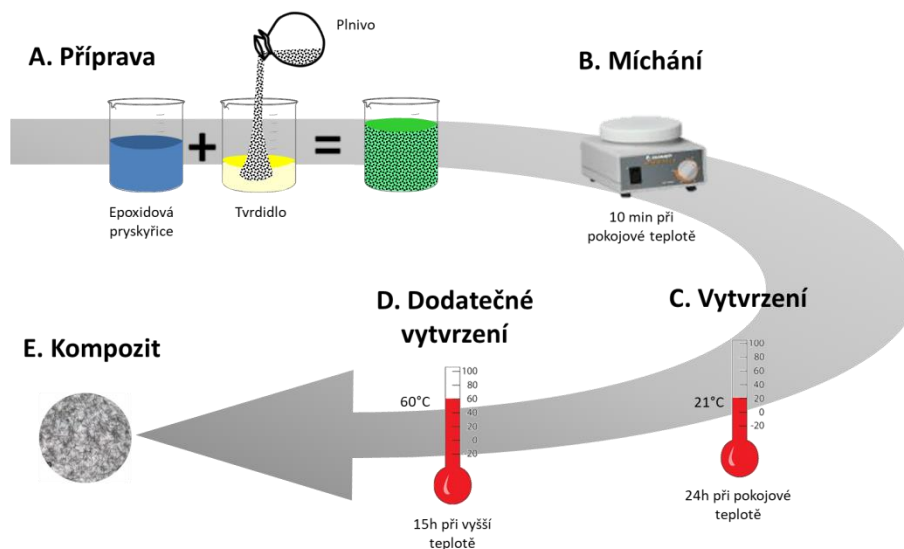
### Metodika výroby vzorků

Jak bylo uvedeno už v úvodní části práce, matrice kompozitu byla tvořena dvousložkovou epoxidovou pryskyřicí, jako plnivo byla použita recyklovaná uhlíková vlákna. Recyklovaná uhlíková vlákna jsou ve formě prášku, jsou sypká a lehká, při manipulaci s nimi dochází snadno k rozptýlení do vzduchu a bez ochranných prostředků by mohlo dojít k jejich vdechnutí. Doporučená opatření pro přípravu vzorků z recyklovaných krátkých uhlíkových vláken jsou: dbát zvýšené bezpečnosti a používat ochranný oděv, ochrannou roušku přes dýchací cesty a ochranné rukavice.

Postup výroby je schematicky zobrazen na obr. 6.2. Nejprve bylo po dobu 5 min. mícháno tvrdidlo s plnivem, poté byl přidán epoxid. Směs byla dále míchána při pokojové teplotě po dobu dalších 5 min. pomocí magnetického míchadla Hanna HI190, poté vлита do předem separovaných kruhových skleněných forem. Potom byl kompozitní materiál ponechán po dobu 24 hod. při pokojové teplotě zatvrdnout, následovalo vytvrzení v peci na 15 hod. při 60 °C.

Jak bylo uvedeno již v úvodu této práce, při vyšších koncentracích nad 10 % hmotnostních nebylo možné používat pro vmíchání směsi tvrdila s plnivem do epoxidu magnetické míchadlo kvůli vysoké viskozitě vzniklé směsi. Po použití plazmatických úprav se možnost vmíchání výrazně zlepšila, s použitím plazmaticky ošetřených recyklovaných vláken bylo možné použít magnetického míchání až do 20 % hmotnostních vláken. Vzorky s vyšší koncentrací byly připravovány manuálně.





Obr. 6.2 Schéma přípravy kompozitů

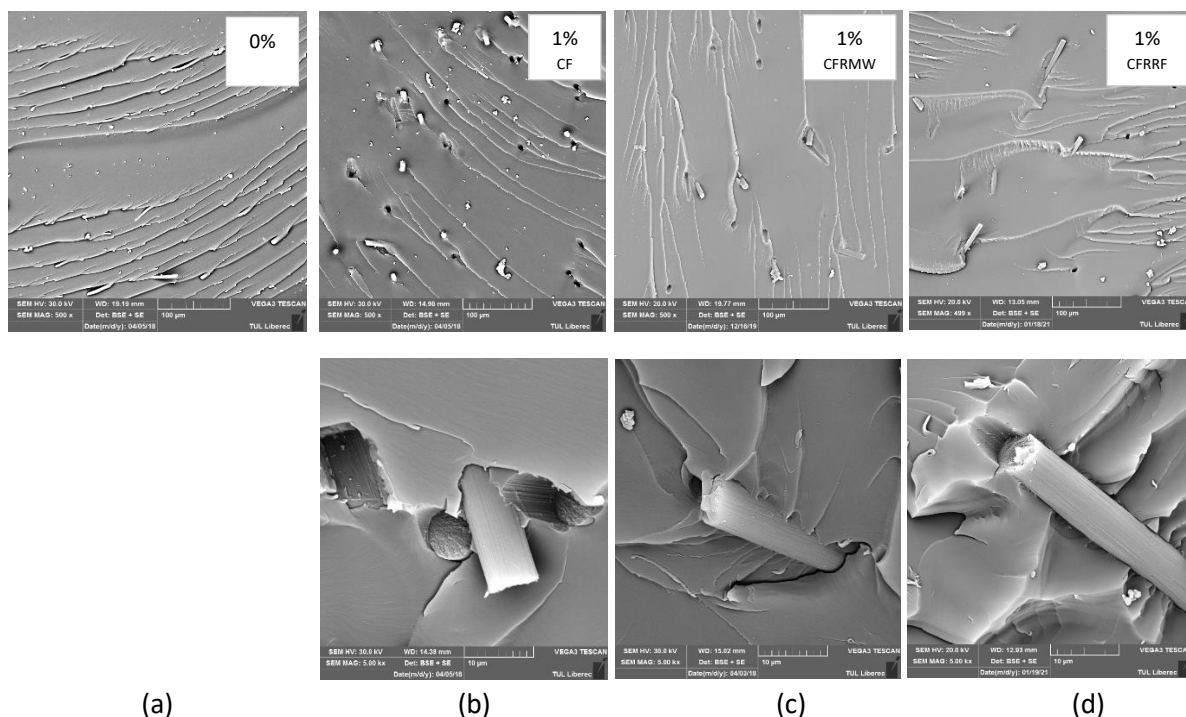
## 6.2.1 Použité materiály pro výrobu vzorků

### 6.2.1.1 Matrice – epoxidová pryskyřice

Byla vyrobena série vzorků z epoxidové pryskyřice L 285 a tvrdidla H 508, míchací poměr  $100 : 40 \pm 2$  dle hmotnosti [79]. L 285 je epoxidová pryskyřice z Bisfenolu A a epichlorhydrinu, má nízkou viskozitu. Tato pryskyřice se vyznačuje výbornou kompatibilitou s uhlíkovými plnivými, je vhodná pro tvorbu vysoce lesklých a nelepivých povrchů. Neplněná pryskyřice má podle údaje výrobce pevnost v tahu 70-80MPa, modul pružnosti 3,3-3,5GPa, rázovou houževnatost 40kJ/m<sup>2</sup>. Gel time je 10-15min., doporučená teplota zpracování je 10-40°C. Pryskyřice i tvrdidlo jsou dodávány v kapalném stavu.

Tab. VIII Specifikace pryskyřice a tvrdidla od výrobce při 25°C [79]

	<b>L 285</b>	<b>H 508</b>
<b>Viskozita [mPa.s]</b>	600-900	200-350
<b>Hustota [kg/m<sup>3</sup>]</b>	1200	1030



Obr. 6.3 Mikroskopické snímky čisté pryskyřice a kompozitů s recyklovanými uhlíkovými vlákny po zkoušce rázové houževnatosti, v horní části obrázku je pohled na celkovou plochu, v dolní části jsou detaily na vlákna a mezifázové rozhraní uhlíkových vláken s pryskyřicí  
 (a) čistá pryskyřice – 0 % plniva,  
 (b) recyklovaná uhlíková vlákna, 1 % hmotnostních vláken,  
 (c) plazmaticky ošetřená vlákna CFRMW, 1 % hmotnostních vláken,  
 (d) plazmaticky ošetřená vlákna CFRRF, 1 % hmotnostních vláken.

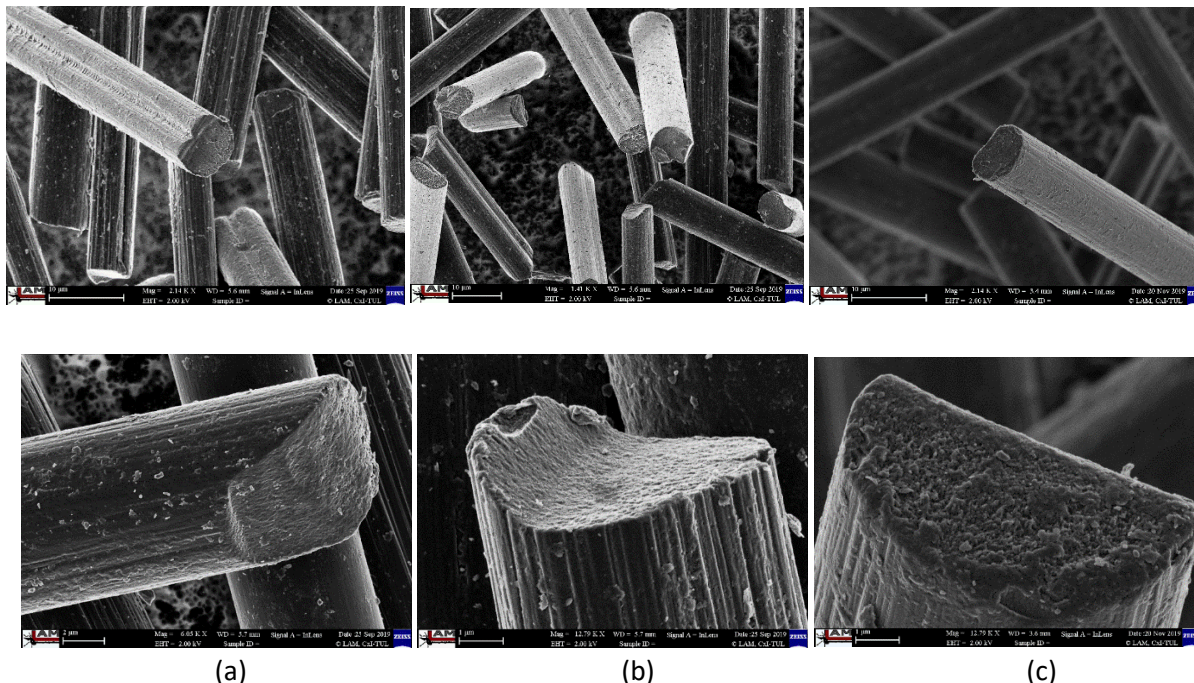
### 6.2.1.2 Recyklovaná uhlíková vlákna

Pro experiment byla použita krátká sekaná recyklovaná uhlíková vlákna s průměrem  $7,0 \pm 0,3 \mu\text{m}$  a střední délkou  $100 \pm 9 \mu\text{m}$  [80]. Prekurzorem těchto vláken byl PAN. Výrobce těchto vláken byl ELG Carbon Fiber (West Midlands, Velká Británie). Pro výrobu těchto vláken ELG používá jak odpady suchých uhlíkových vláken z výroby, tak nevytvrzené prepregy a také vytvrzené lamináty obsahující uhlíková vlákna po skončení životnosti. Recyklovaná uhlíková vlákna s obchodním názvem Carbisio byla získána pomocí modifikovaného patentovaného procesu pyrolýzy. Protože vlákna byla recyklována, neobsahovala žádný sizing, ale mohla obsahovat stopy kovů ( $<0,5 \text{ g} / 1 \text{ kg}$ ). Tab. IX udává informace o vláknech přejaté od výrobce. Na základě těchto hodnot lze recyklovaná vlákna používaná v této práci specifikovat jako vysocepevná vlákna (HT Fibers – High Tensile Fibers), přičemž standardně mají tato vlákna modul pružnosti v tahu 230 – 300 GPa a pevnost v tahu 3 – 4 GPa [30].

Tab. IX Specifikace recyklovaných uhlíkových vláken

	<b>CFR</b>
<b>Bulk density [<math>\text{kg}/\text{m}^3</math>] [80]</b>	400
<b>Permitivita [-] [57]</b>	4500

SEM snímky recyklovaných uhlíkových vláken při různém zvětšení jsou uvedeny na obr. 6.4. Vidíme, že mezi recyklovanými vlákny jsou dva druhy původních uhlíkových vláken, jsou zastoupeny dvěma typy průřezů, přesně kruhovým a částečně fazolovitým, což je dáno způsobem zvlákňování původní suroviny PAN. Zároveň je na vláknech přítomno poměrně velké množství nečistot, jsou to pravděpodobně úlomky vláken vzniklé během recyklačního procesu.



Obr. 6.4 Mikroskopické snímky použitých vláken (v horní části obrázku podélné pohledy, v dolní části obrázku detaily příčných řezů):

- (a) recyklovaných uhlíkových vláken,
- (b) plazmaticky upravených recyklovaných uhlíkových vláken po působení plazmy při mikrovlnné frekvenci, doba působení 1 min.,
- (c) plazmaticky upravených recyklovaných uhlíkových vláken po působení plazmy při radiové frekvenci, doba působení 30s.

Porovnáme-li SEM snímky recyklovaných uhlíkových vláken na obr. 6.5., vidíme defekty u plazmaticky ošetřených vláken, k nimž docházelo při MW plazmatické úpravě při době působení 10 min. Při použití RF úpravy nebyly tyto poruchy pozorovány. Lze předpokládat, že masivní defekty povrchových vrstev bazálních rovin mohou nepříznivě ovlivňovat mechanické vlastnosti kompozitů z těchto vláken připravených. Morfologie povrchu recyklovaných uhlíkových vláken je charakterizována rýhami uspořádanými podél osy vláken vzniklými v důsledku výrobního procesu vláken. Po obou plazmatických ošetřeních se tyto rysy prohloubily, množství malých částic nepravidelně distribuovaných na povrchu vláken bylo redukováno.

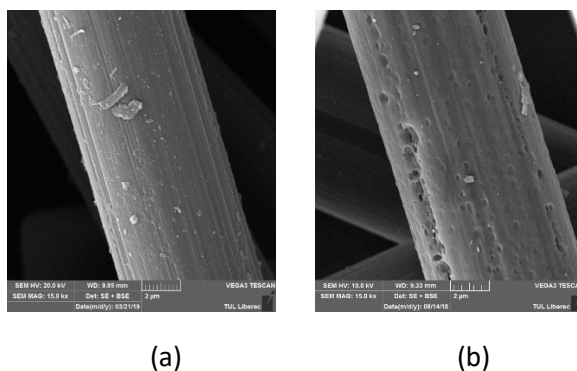
### 6.2.1.3 Plazmatické úpravy recyklovaných uhlíkových vláken

Modelové provozní podmínky pro plazmový reaktor jsou podle Morgana [30]: RF generátor s výkonem 100 W pracující při tlaku 2–50 Pa a doba působení od 20 s do 20 min [42, 81, 82]. Donet [46] uvádí, že lze dosáhnout různých výsledků v závislosti na tom, zda je plazma prováděná pomocí radiové či mikrovlnné frekvence. Na základě dostupných studií uvedených v Tab. I a v [30] byly

pro aplikaci plazmy vybrány tyto podmínky: 100 W, čas: 1-10min., atmosféra: vzduch. V této práci jsou analyzovány dva typy plazmatických úprav recyklovaných uhlíkových vláken. U obou typů úprav je použit stejný tlak (100 Pa), avšak liší se dobou působení úpravy a použitou frekvencí.

### Mikrovlnná plazmatická úprava (MW)

Mikrovlnná plazmatická úprava recyklovaných uhlíkových vláken byla realizována ve spolupráci s Ing. H. Šourkovou ve firmě Surfacetreatment. Plazma bylo generováno za působení – kyslíku 200 sccm a vodíku 50 sccm mikrovlnným zdrojem o výkonu 100 W při tlaku 100 Pa. V jednom plazmovém cyklu bylo upravováno 5 g materiálu po dobu 10 min. U vláken ošetřených po dobu 10 min. docházelo k destruktivním změnám jejich povrchu, jak je vidět z obr. 6.5. Na nebezpečí možného vzniku lokálních štěrbin upozorňuje i Donnet [48]. Na základě pilotní série vzorků obsahující tato plazmaticky upravená recyklovaná uhlíková vlákna, kdy došlo u všech kompozitních vzorků plněných plazmaticky upravenými vlákny ke zhoršení hodnot mechanických vlastností, byla zhotovena nová série plazmaticky upravených vláken, kdy byl čas úpravy snížen na 1min. U vláken ošetřených po dobu 1 min. se již viditelné změny povrchu vláken nevyskytovaly.



Obr. 6.5 Mikroskopické snímky recyklovaných uhlíkových vláken:

(a) bez plazmatické úpravy,

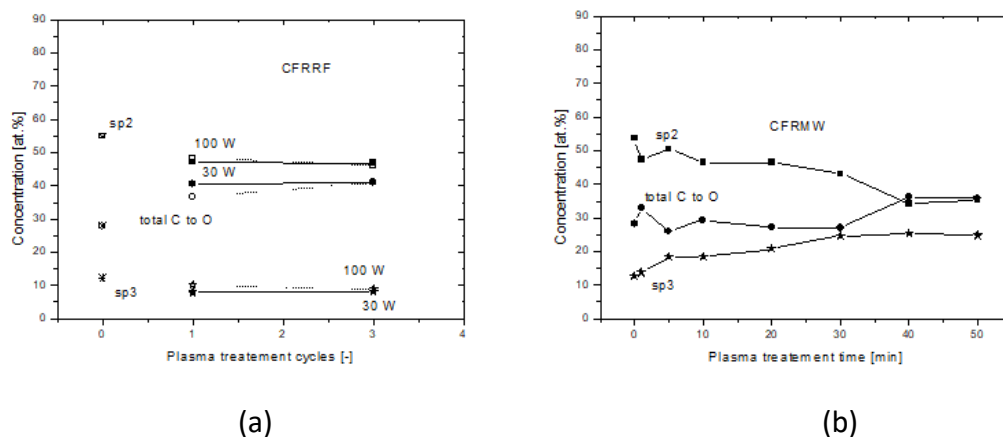
(b) s plazmatickou úpravou aplikovanou při mikrovlnné frekvenci po dobu 10min.

Pro zpracování recyklovaných uhlíkových vláken bylo použito speciální fluidizační zařízení uzpůsobené pro velmi lehké syké materiály. Toto zařízení je obvykle ve firmě Surfacetreatment používáno pro plazmatické úpravy grafitu či CNT. Zařízení obsahuje speciální násypku, která zajišťuje rovnoměrné dávkování sykého plniva k plazmovací aparatuře. Vlákna upravená touto metodou jsou dále označována CFRMW.

### Radiofrekvenční plazmatická úprava (RF)

Tato úprava vláken byla realizována pomocí aparatury sestavené na katedře fyziky Univerzity J.E.Purkyně. Recyklovaná uhlíková vlákna byla ošetřena plazmou v reaktoru s fluidním ložem. Reaktor tvořila skleněná trubice o délce 80 cm a průměru 2 cm. Pracovní plyn (vzduch) proudil do reaktoru v jeho spodní části a prášek byl fluidizován, použitý tlak byl 100 Pa. Dvě vnější prstencové elektrody, připojené ke spodní části reaktoru 1 cm od sebe, byly použity k zapálení plazmatického výboje. Elektrody byly připojeny přes odpovídající síť k RF generátoru Dressler Cesar 133. Průtok vzduchu byl 150 sccm.

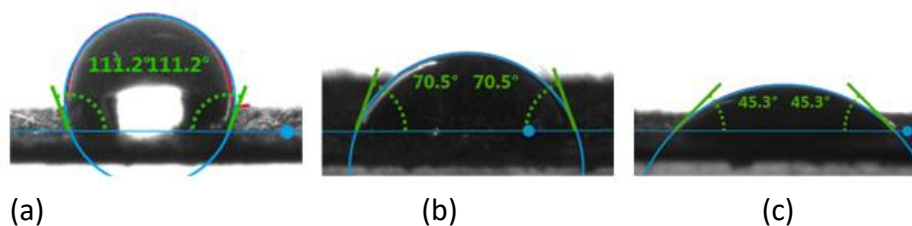
Porovnávány byly doba působení plazmatických úprav (1cyklus = 30s.) a použitý výkon 30 W a 100 W. Na základě XPS analýzy, která zobrazuje elementární složení recyklovaných uhlíkových vláken ošetřených plazmou, zobrazené na obr. 6.6. byly pro aplikaci do epoxidových kompozitů zvoleny vzorky s použitým výkonem 100 W. Vlákna upravená touto metodou jsou dále označována CFRRF.



Obr. 6.6 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie XPS (autor doc. Ing. M. Kormunda Ph. D.)  
 (a) recyklovaná uhlíková vlákna ošetřená radiofrekvenční plazmatickou úpravou CFRRF,  
 (b) recyklovaná uhlíková vlákna ošetřená mikrovlnnou plazmatickou úpravou CFRMW.

Plazmatické úpravy často významně modifikují povrch uhlíkových vláken. Hlavním pozorovaným účinkem je funkcionizace vláken zavedením kyslíkových funkcí na povrchu. V této studii provedené plazmatické úpravy zvyšují obsah kyslíku téměř dvakrát, z 10 at.% u neošetřených vláken až na přibližně 20 at.%, a to u obou typů (RF i MW) použitých plazmatických úprav, viz. Obr. 6.6, zatímco obsah dusíku není po aplikaci plazmatického ošetření významně změněn. RF plazmatické ošetření se u některých materiálů zřejmě projevuje podobně jako tepelné působení [4]. Je to pravděpodobně proto, že ve výboji se vytvářejí částice vyšší energie a mohou modifikovat vlákna více uvnitř s efektivnějším zahřívacím účinkem než částice s nízkou energií v MW plazmě s dominujícím povrchovým efektem.

Dalšími analýzami, které byly provedeny na vybraných plazmaticky upravených uhlíkových vláknech bylo měření smáčivosti a hodnocení pomocí Ramanova mikroskopu, viz. Obr. 6.7 a 6.8. Měření kontaktního úhlu vody (WCA) proběhlo na přístroji Drop Shape Analyzer – DSA30 (Krüss), objem kapky byl 3  $\mu$ l. Za účelem měření kontaktního úhlu byla vlákna uchycena na adhezní pásku. Na každý takto připravený vzorek bylo nanášeno 12 kapek, ze kterých byl vypočten průměrný WCA. Jak lze vidět z obr. 6.7, recyklovaná uhlíková vlákna vykazují hydrofobní chování, které se vlivem obou typů plazmatických úprav mění na hydrofilní.

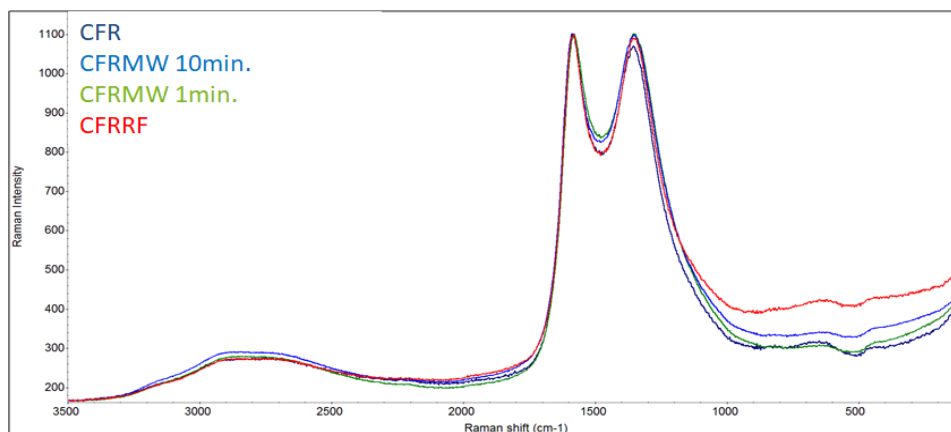


Obr. 6.7 Měření kontaktního úhlu vody (WCA)  
 (a) recyklovaných uhlíkových vláken,

(b) plazmaticky upravených recyklovaných uhlíkových vláken po působení plazmy při mikrovlnné frekvenci, doba ošetření 1min.

(c) plazmaticky upravených recyklovaných uhlíkových vláken po působení plazmy při rádiové frekvenci, doba ošetření 30s.

K posouzení účinku plazmového ošetření na strukturální změny uhlíkových vláken byla použita Ramanova spektroskopie. Ramanova spektra (RS) pro různé typy uhlíkové struktury vykazují dva vrcholy na přibližně  $1355$  a  $1580\text{ cm}^{-1}$ , což odpovídá poruchovému uhlíku (pásmo D) a grafitovému režimu (pásmo G). Obr. 6.8 ukazuje RS neošetřeného recyklovaného uhlíkového vlákna a vláken ošetřených plazmou. Intenzity kmitů D a G souvisí s velikostí krystalů grafitu a podílem amorfni uhlíkové fáze. Tyto píky odpovídají obvyklým vrcholům D a G píku u uhlíkových vláken na bázi PAN, které uvádějí Fitzer a Rozploch [83]. Recyklací uhlíkových vláken nedochází ke změně jejich RS spektra, a tím tedy pravděpodobně nedochází ani ke změně struktury jejich povrchu. Porovnáme-li výsledky RS recyklovaných uhlíkových vláken a výsledky recyklovaných uhlíkových vláken plazmaticky ošetřených, lze učinit závěr, že plazmové ošetření nezměnilo zásadně krystalickou strukturu uhlíkových vláken, protože plazma produkuje pouze povrchový efekt v rozsahu nanometrů.



Obr. 6.8 Ramanovo spektrum plniv recyklovaných uhlíkových vláken CFR, CFRMW a CFRRF

## 6.2.2 Přehled studovaných vzorků – objemový a hmotnostní podíl

Kompozitní vzorky zhotoveny v 0-33% hmotnostních koncentracích. Vzorky byly vytvořeny jednak z recyklovaných uhlíkových vláken (série 1), jednak z recyklovaných uhlíkových vláken plazmaticky upravených (série 2 – mikrovlnná plazmatická úprava), (série 3 – radiofrekvenční plazmatická úprava). Pro výpočet hmotnostního a objemového podílu vláken byly použity vzorce (5.1.) a (5.2.).

Rozsah koncentrací byl původně zvolen s ohledem na předpokládaný perkolační práh, jak je uvedeno v kapitole 6.1. To odpovídá hodnotě 31 % objemových, což je 47 % hmotnostních. Během přípravy vzorků bylo zjištěno, že při vyšších koncentracích (nad 10 % hmotnostních), nelze použít pro vmíchání vláken s tvrdidlem do epoxidu magnetické míchadlo kvůli vysoké viskozitě vzniklé směsi, a je nutné míchat manuálně. Zároveň při vyšším množství plniva již materiál natolik zhoustl, že jej nebylo možné míchat ani manuálně. Maximální zhotovená koncentrace kompozitních vzorků tedy byla 33 % hmotnostních.

U série vzorků plněných plazmaticky upravenými recyklovanými uhlíkovými vlákny byla příprava snazší. Oba dva typy aplikovaných plazmatických úprav usnadnili manipulaci s plnivem natolik, že směs tvrdidla, vláken a epoxidu bylo možné míchat pomocí magnetického míchadla až do 20 % hmotnostních.

Tab. X Popis použitých kompozitních vzorků z hlediska hmotnostního a objemového podílu vláken – série 1.

Číslo vzorku	Hmotnostní podíl [hm%]	Hmotnost vláken [g]	Objem vláken [cm <sup>3</sup> ]	Objemový podíl [vol%]
1*	0	0	0	0
2	0,2	0,11	0,06	0,13
3	0,3	0,17	0,09	0,20
4	0,4	0,22	0,12	0,26
5	0,5	0,28	0,16	0,33
6	1,0	0,56	0,31	0,66
7	2,0	1,12	0,62	1,32
8	3,0	1,68	0,93	1,99
9	5,0	2,80	1,56	3,31
10	7,0	3,92	2,18	4,63
11	9,0	5,04	2,80	5,96
12	10,0	5,60	3,11	6,62
13	12,0	6,72	3,73	7,94
14	14,0	7,84	4,36	9,27
15	20,0	11,20	6,22	13,24
16	25,0	14,00	7,78	16,55
17	30,0	16,80	9,33	19,86
18	31,0	17,36	9,64	20,52
19	32,0	17,92	9,96	21,18
20	33,0	18,48	10,27	21,84

\*Vzorek čisté pryskyřice bez plniva.

Tab. XI Popis použitých kompozitních vzorků plněných plazmaticky ošetřenými recyklovanými uhlíkovými vlákny při MW frekvenci z hlediska hmotnostního a objemového podílu vláken – série 2

Číslo vzorku	Hmotnostní podíl [hm%]	Hmotnost vláken [g]	Objem vláken [cm <sup>3</sup> ]	Objemový podíl [vol%]
21	3,0	1,68	0,93	1,99
22	20,0	11,20	6,22	13,24
23	30,0	16,80	9,33	19,86

Tab. XII Popis použitých kompozitních vzorků plněných plazmaticky ošetřenými recyklovanými uhlíkovými vlákny při RF frekvenci z hlediska hmotnostního a objemového podílu vláken – série 3

Číslo vzorku	Hmotnostní podíl [hm%]	Hmotnost vláken [g]	Objem vláken [cm <sup>3</sup> ]	Objemový podíl [vol%]
24	1,0	0,56	0,31	0,66
25	3,0	1,68	0,93	1,99
26	5,0	2,80	1,56	3,31
27	7,0	3,92	2,18	4,63
28	20,0	11,20	6,22	13,24
29	30,0	16,80	9,33	19,86

### 6.3 Metody hodnocení dielektrických vlastností kompozitů

Při měření dielektrických vlastností byl kladen důraz na zajištění vhodných kontaktů mezi elektrodami a kompozitním vzorkem, proto byl povrch vzorků opatřen nátěrem vodivou stříbrnou pastou. Pro měření kapacity, ztrátového úhlu a proudu byly vzorky opatřeny oboustranným nátěrem stříbrnou vodivou pastou ELEKTRODAG 1415 (Agar scientific).

Vzhledem k povaze měření při rozdílných frekvencích, bylo třeba zvolit různé metodiky a přípravky pro měření. Experiment při vyšších frekvencích bylo nutné provádět pomocí koaxiálních kabelů a v odstíněném kovovém boxu. Tato kapitola se zabývá popisem těchto metod, typické dosažené výsledky jsou uvedeny v kapitole 7. Měřicí přístroje používané při experimentech jsou specifikovány v PŘÍLOZE 2.

Všechna měření byla prováděna při klimatických podmínkách 20±2 °C a relativní vlhkosti 40±2 %. Před měřením byly vzorky klimatizovány po dobu 24hod.

Pro měření byly zhotoveny tři typy vzorků (I-III), jejich fotografie jsou uvedeny v PŘÍLOZE 1.

#### 6.3.1 Stanovení dielektrických vlastností kompozitů ve stejnosměrném poli

##### 6.3.1.1 DC vodivost

Charakteristiky stejnosměrného proudu DC byly měřeny elektroměrem Keithley 6514 [62], v laboratoři katedry fyziky TUL, na vzorcích typu II, pro měření byl použit čtyřvodičový přípravek. Na zdroji Statron 3241.5 bylo nastaveno napětí  $U$  [V] určené podle tloušťky  $h$  [m] vzorku ze vztahu:

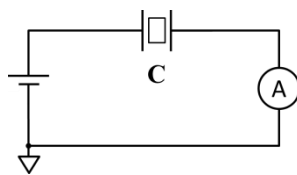
$$U = E_c h, \quad (6.3.)$$

tak, aby při všech měřeních a u všech vzorků (typ II) působilo stejné pole  $E_c = 50 \text{ V/mm}$ . Na ampérmetru byla odečtena hodnota proudu, pomocí Ohmova zákona pak vypočítán odpor a následně pak vodivost  $\sigma_{DC}$  [S/m]:

$$\sigma_{DC} = \frac{I_4 h}{U \pi d_1^2}, \quad (6.4.)$$



kde  $I [A]$  je měřený proud a  $d_1 [m]$  je průměr elektrody. Schéma zapojení lze vidět na obr. 6.9



Obr. 6.9 Schéma měření DC vodivosti

### 6.3.1.2 Efektivní permitivita

K nepřímému měření permitivity byly při frekvenci 100 Hz použity tři metody:

#### Metoda A

Měření bylo uskutečněno pomocí RCL metru INSTRON LCR821 [63] na vzorcích typu II, na pracovišti katedry fyziky FP. Na kompozitní vzorky byly elektrody o průměru 2,5cm naneseny pomocí stříbrné vodivé pasty, pro měření byl použit čtyřvodičový přípravek.

#### Metoda B

Experiment byl realizován pomocí impedančního analyzátoru AGILENT 4294 [64], na prstencových vzorcích (typ III), které byly vysoustružené z kompozitních dílů, elektrody byly naneseny pomocí stříbrné vodivé pasty po celé ploše vzorků, pro měření pomocí čtyřvodičové metody byl použit kovový odstíněný box. Realizace měření proběhla na pracovišti katedry fyziky FP.

#### Metoda C

Měření bylo provedeno pomocí analyzátoru Keysight E5061B [65] s koaxiálním testovacím přípravkem určeným pro dielektrický materiál – Keysight 16453A, na pracovišti Fyzikálního ústavu v Praze, na vzorcích typu III.

Porovnání hodnot efektivní permitivity získaných pomocí těchto třech rozdílných metod měření je uvedeno v kapitole 7.

### 6.3.1.3 Povrchový odpor a povrchová vodivost

Doposud uvedené vztahy pro elektrickou vodivost se týkaly vodivosti objemové, jestliže se jedná o pevné dielektrikum, je třeba zmínit i povrchovou elektrickou vodivost. Povrchovou vodivost lze definovat pomocí výrazu:

$$\sigma_s = \frac{I_p}{E} \quad (6.5.)$$

Kde  $I_p [A/m]$  je proud tekoucí po povrchu dielektrika připadající na jednotku délky elektrody,  $E [V/m]$  je intenzita elektrického pole.

Rozdělení materiálů z hlediska normy ČSN EN 61340:

- elektrostaticky vodivý: materiál, jehož povrchový odpor je  $\geq 10^2$  a  $< 10^5 \Omega$ ,
- elektrostaticky disipativní: materiál, jehož povrchový odpor je  $\geq 10^5$  a  $< 10^{11} \Omega$ ,
- izolant: materiál, jehož povrchový odpor je  $\geq 10^{11} \Omega$ .

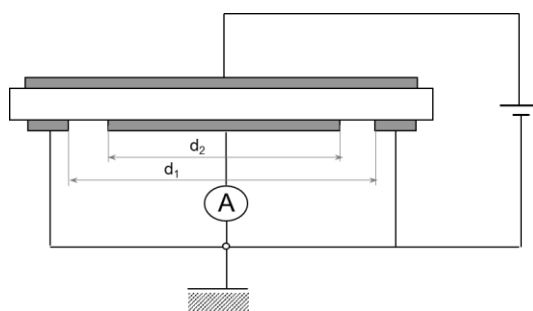
Z hlediska ochrany nevodivým povrchem platí: jestliže má být povrch materiálu nevodivý, jsou nejnižší hodnoty izolačních odporů stanoveny na  $50\text{k}\Omega$  při AC 500V a DC 750V, resp.  $100\text{k}\Omega$  při AC > 500V a DC > 750V. Pokud jsou hodnoty povrchového odporu menší, nelze materiál považovat za nevodivý [29].

Povrchová vodivost vzorků byla analyzována pomocí HP 4339B High Resistance Meter, který je určen pro měření velmi vysokých odporů a souvisejících parametrů izolačních materiálů, na katedře materiálového inženýrství, FT. Pro měření byla použita koncentrická elektroda, tvořená certifikovanou vodivou gumou s příměsí stříbra (IEC 61340-4-1). Schéma zapojení je uvedeno na obr. 6.10. Vzorky (typu I) byly měřeny podle normy IEC 61340-2-3: 2000 Elektrostatika - Část 2-3: Zkušební metody pro stanovení odporu a měrného odporu pevných plošných materiálů používaných k zabránění akumulace elektrostatického náboje, zkušební napětí bylo 100 V. Povrchová rezistivita  $\rho_s [\Omega]$  je definována jako:

$$\rho_s = \frac{\pi(d_1 + d_2)}{(d_1 - d_2)} R_s \quad (6.6.)$$

kde  $d_2 = 50,4 \text{ mm}$  je vnější průměr vnitřní elektrody,  $d_1 = 69,0 \text{ mm}$  je vnitřní průměr vnější elektrody a  $R_s [\Omega]$  měřený povrchový odpor. Pro povrchovou vodivost  $\sigma_s [S]$  pak platí následující vztah:

$$\sigma_s = \frac{1}{\rho_s} \quad (6.7.)$$



Obr. 6.10 Schéma měření povrchového odporu

### 6.3.2 Stanovení dielektrických vlastností kompozitu ve střídavém poli

Dielektrické vlastnosti při frekvenčním rozsahu 100Hz-5MHz zahrnující frekvenční závislost kapacity  $C$  a ztrátového úhlu  $\tan \delta$  byly měřeny pomocí impedančního analyzátoru AGILENT 4294 [64]. Použité byly vzorky typu III, čtyřvodičový přípravek byl umístěn v kovovém odstíněném boxu. Reálná část permitivity  $\epsilon'$  byla dopočtena pomocí vztahu (4.3.) Imaginární část permitivity  $\epsilon''$  byla získána ze vztahu (4.18.). Pro vodivost pak platí, že:

$$\sigma_{AC} = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'' \quad (6.8.)$$

### 6.3.2.1 Experimentální určení perkolačního prahu

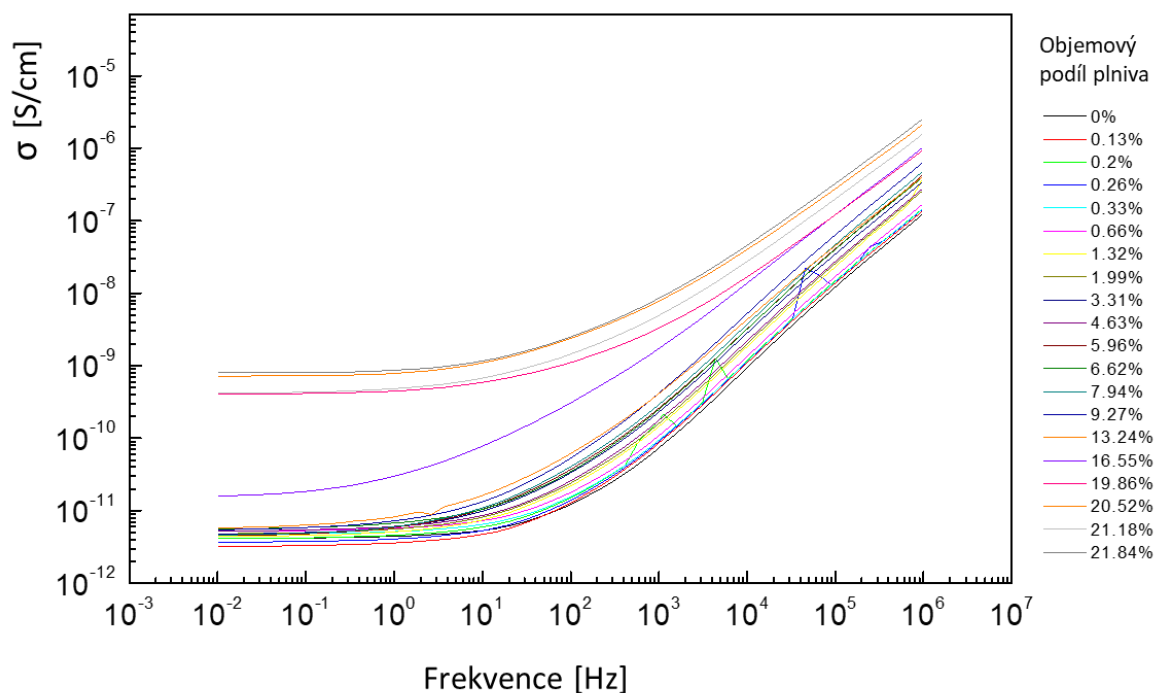
Vzhledem k tomu, že experimentální určení perkolačního prahu se nepodařilo naměřit na pracovištích, které má TUL k dispozici, bylo experimentální stanovení perkolačního prahu realizováno na pracovišti Fyzikálního ústavu v Praze. Nízkofrekvenční komplexní dielektrická permitivita a AC vodivost byly měřeny při frekvenčním rozsahu od 0,01Hz do 1MHz. Měřeno bylo pomocí vysoce výkonného frekvenčního analyzátoru Novocontrol Alpha-AN. Ve vysokofrekvenčním rozsahu od 100 kHz do 1 GHz byla dielektrická spektra měřena pomocí síťového analyzátoru Keysight E5061B s koaxiálním testovacím přípravkem na koaxiální dielektrický materiál Keysight 16453A. Na tomtéž pracovišti v rozsahu MW (200MHz - 5GHz) byly vzorky (typ I) charakterizovány otevřenou koaxiální sondou Agilent 85070 pomocí vektorového síťového analyzátoru Agilent E8364B.

Výsledky všech realizovaných měření jsou podrobně popsány v kapitole 7.

## 7 Výsledky a diskuze

### 7.1 Experimentální určení perkolačního prahu

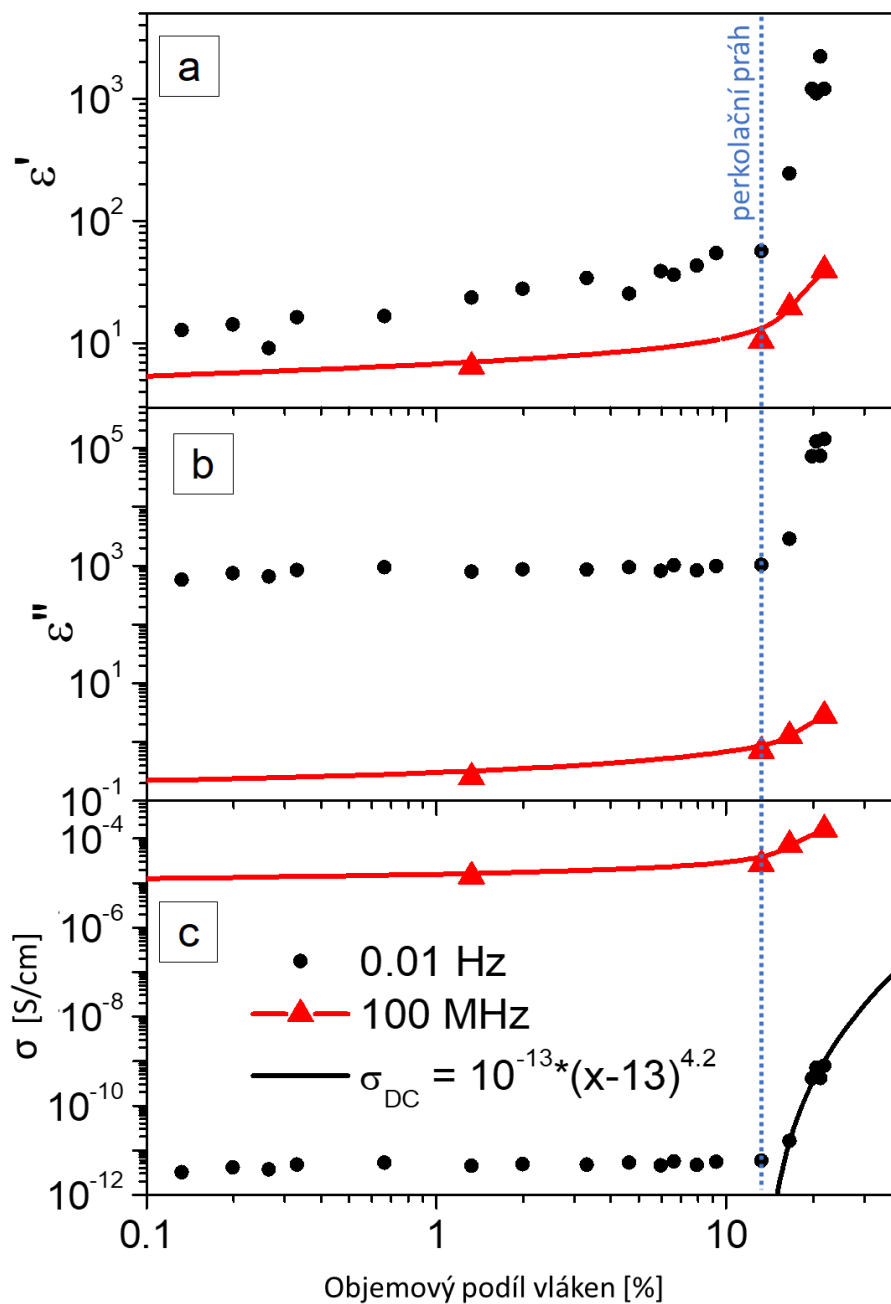
Perkolační hodnota pro testované kompozitní vzorky byla stanovena na základě směšovacího pravidla, kde pro koncentraci AC vodivosti při 0,01Hz (což odpovídá DC vodivosti) byl vypočten objemový podíl uhlíkových vláken  $v_p = 13,24$  % objemových.



Obr. 7.1 AC vodivost kompozitů plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny v širokém frekvenčním pásmu

Z Obr. 7.1 je patrné dielektrické plató u všech koncentrací vzorků v oblasti nízkých frekvencí 0,01-1Hz. Při nízké koncentraci plniva se vodivost při velmi nízkých frekvencích zvyšuje velmi pomalu. V oblasti koncentrace, kdy objemový podíl je menší než perkolační, se mění pomalu, hodnoty vodivosti kompozitu se blíží k hodnotám čisté matrice bez plniva. Ale na začátku prahové hodnoty perkolace se vodivost se prudce zvyšuje, jak je znázorněno na obrázku 7.1.

Střídavá vodivost je úměrná imaginární složce permitivity, jejich vzájemná závislost je dána vztahem (6.14.) Střídavá vodivost se vzrůstající frekvencí roste, což je způsobeno příspěvkem polarizačního proudu a až po jeho vymizení zbývá příslušný vodivý proud (stejnoseměrná vodivost daná plató oblastí).



Obr. 7.2 Experimentální stanovení perkolačního prahu u kompozitů s recyklovanými uhlíkovými vlákny, měření při velmi nízké frekvenci 0,01Hz a vysoké frekvenci 100 MHz:  
 (a) reálná permitivita,  
 (b) imaginární permitivita,  
 (c) vodivost.

Z obr. 7.2 je patrné, že k prudkému nárůstu vodivosti (i reálné a imaginární permitivity) dochází při hodnotě 13,24 % objemového podílu recyklovaných uhlíkových vláken.

Z obr. 7.2. vyplývá, že nízkofrekvenční (0,01 Hz) a vysokofrekvenční (100 MHz) AC vodivost, se zvyšující se koncentrací recyklovaných uhlíkových vláken mírně roste pod prahem perkolace, avšak nad prahem perkolace prudce vzroste. Modrá vertikální přerušovaná linie na obrázku 7.2 značí perkolační práh. Hodnoty obou permitivit, reálné i imaginární, s rostoucí frekvencí klesají, hodnoty vodivosti s rostoucí frekvencí rostou.

Jak je uvedeno výše, experimentálně byl perkolační práh stanoven na 13,24 % objemových (což odpovídá 20 % hmotnostních) viz. Obr. 7.2, pro určení perkolačního prahu je tedy v případě tohoto experimentu třeba upravit Balzanův empirický vztah (4.37.) na:

$$v_p = \frac{1,9}{\alpha} \quad (7.1.)$$

## 7.2 Výsledky dielektrických vlastností měřených ve statickém poli

### 7.2.1 Efektivní permitivita

Jak je vidět z teoretického vysvětlení perkolačního prahu (kapitola 4.3.) a také z experimentálně získaných hodnot perkolačního prahu (kapitola 7.1.) lze rozlišit tři oblasti chování kompozitního materiálu. Toto chování kompozitního materiálu je třeba posuzovat při konstantní frekvenci. Pro každou z těchto oblastí platí jiné vztahy mezi měřenou permitivitou a objemovým podílem plniva kompozitů. Níže uvedené naměřené hodnoty efektivní permitivity jsou uvedeny pro koncentraci plniva do perkolačního prahu, a to s ohledem na to, aby je bylo možno v následující části porovnat s prediktivními modely, které jsou platné jen pro oblast do perkolačního prahu.

#### Experimentální hodnoty

Permitivita byla změřena při frekvenci 100 Hz, popis metodiky měření je uveden v kapitole 5.4.1. Na níže uvedeném obrázku 7.3 jsou uvedeny naměřené výsledky pomocí 3 metod měření.:

#### Metoda A

Měření bylo uskutečněno pomocí RCL metru, na vzorcích typu II, pro měření byl použit čtyřvodičový přípravek.

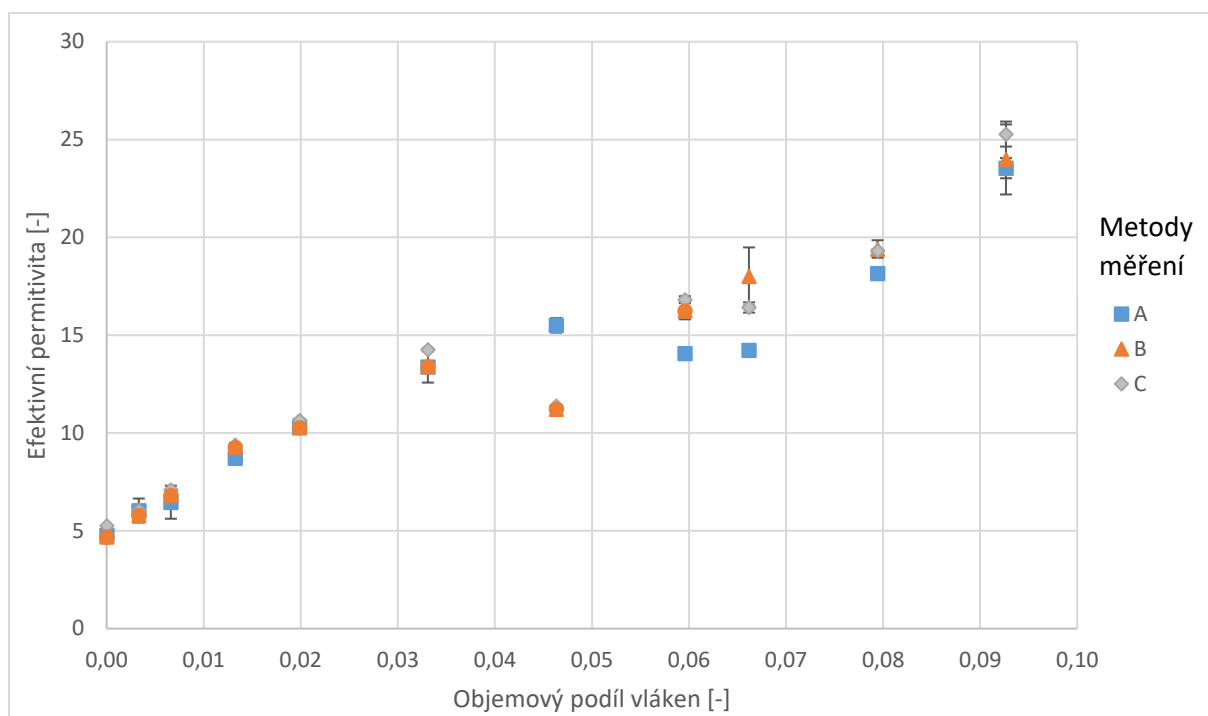
#### Metoda B

Experiment byl realizován pomocí impedančního analyzátoru, vzorcích typu III, měřeno bylo pomocí čtyřvodičové metody a byl použit kovový odstíněný box.

#### Metoda C

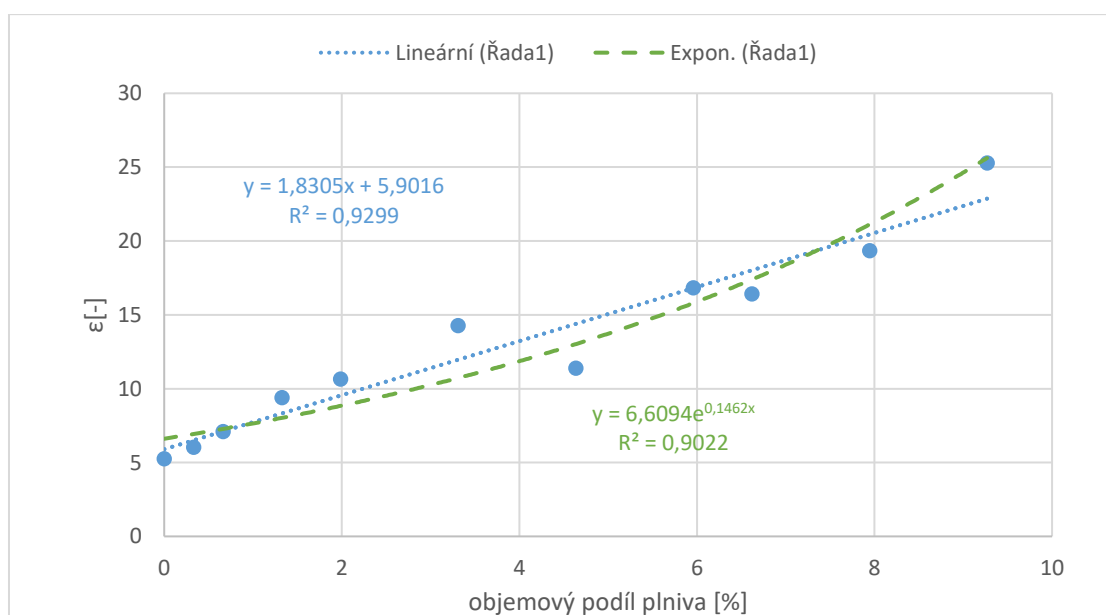
Měření bylo provedeno pomocí analyzátoru s koaxiálním testovacím přípravkem určeným pro dielektrický materiál, na vzorcích typu III.

Jak je uvedeno již v popisu jednotlivých metod měření, každá z metod využívá k měření jiné přípravy a jiný typ vzorků (přehled vzorků je uveden v PŘÍLOZE 1). Pro realizaci měření v průmyslu je vhodné použití co nejjednodušší metody, která nevyžaduje destrukci kompozitních vzorků. Při laboratorním měření však bývají upřednostňovány metody s umístěním vzorků do speciálních odstíněných přípravků, kvůli zamezení možných vlivů okolí na samotné měření. Každá z metod má svá specifika, níže je uvedeno porovnání těchto metod, aby byla vybrána nejvhodnější metoda použitelná v průmyslové praxi. Přehled naměřených hodnot je uveden na obr. 7.3.

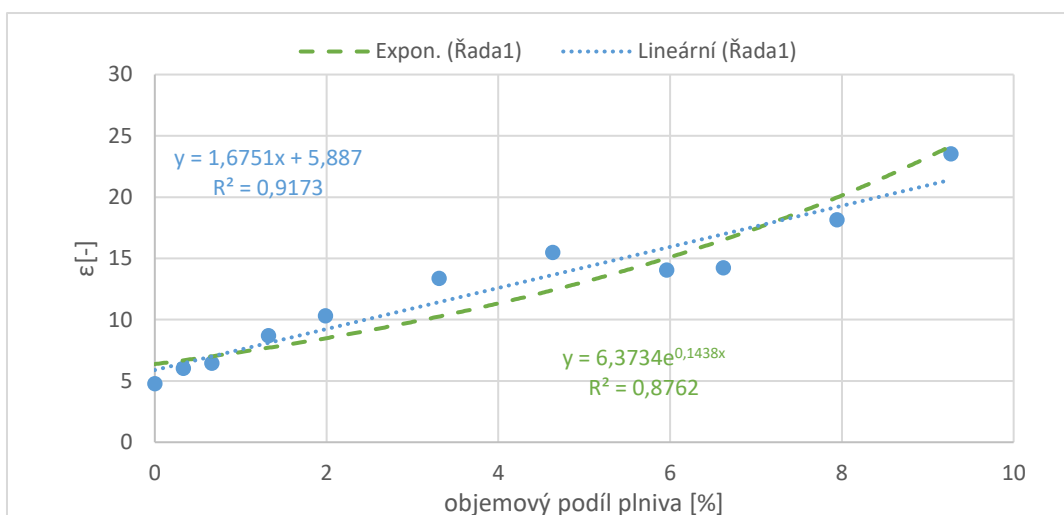


Obr. 7.3 Porovnání naměřených výsledků efektivní permitivity získané pomocí metod A, B, C

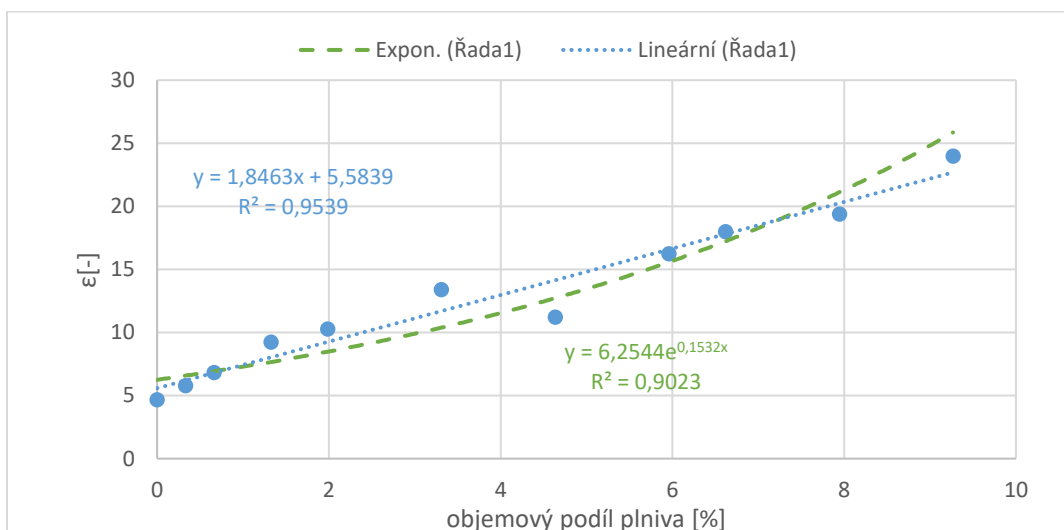
Pro statistickou interpretaci výsledků byl pro odhad střední hodnoty zvolen aritmetický průměr a 95 % intervaly spolehlivosti. V PŘÍLOZE 3 jsou uvedeny průměrné hodnoty efektivní permitivity jednotlivých měření a intervaly spolehlivosti. Z porovnání hodnot intervalů spolehlivosti vyplývá, že rozdíl mezi hodnotami permitivit získaných pomocí metod měření A, B, C je statisticky významný, neboť nedošlo k překryvu hodnot intervalů spolehlivosti u všech koncentrací vzorků. Proto byla provedena následující aproximace naměřených hodnot permitivity (získaných metodami A, B, C) pomocí metody nejmenších čtverců MNČ.



(A) Metoda A



(B) Metoda B



(C) Metoda C

Obr. 7.4 Průběhy efektivní permitivity získané pomocí metod měření A, B, C aproximované pomocí metody nejmenších čtverců (MNČ)

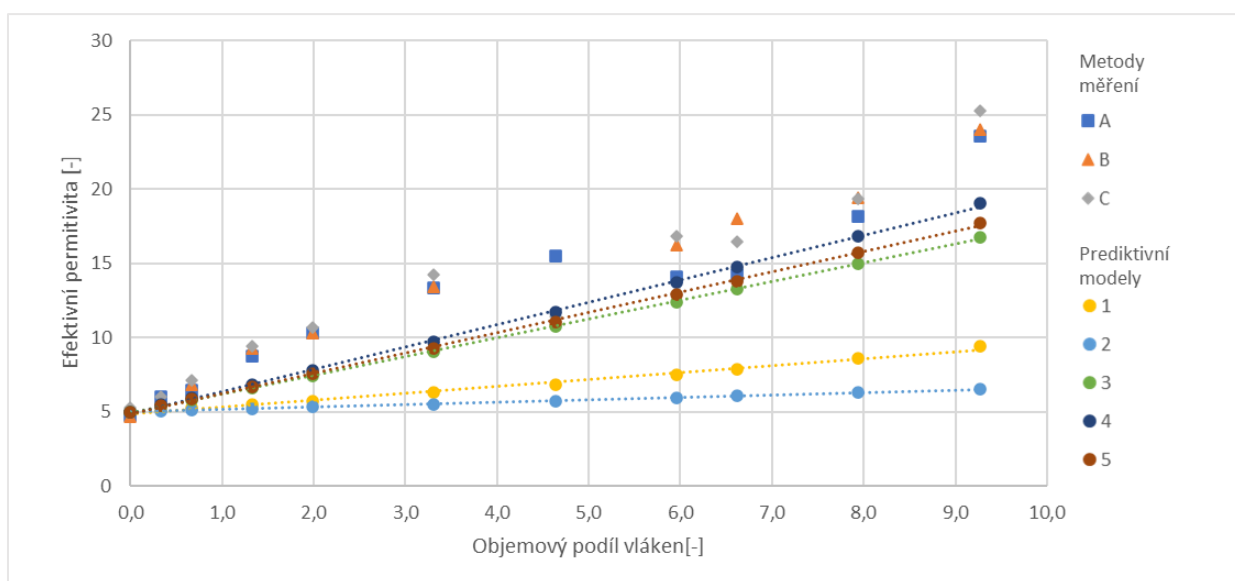
Závislosti efektivní permitivity na objemovém podílu plniva byly aproximovány pomocí dvou funkcí: lineární a exponenciální. Výpočty jsou uvedeny v PŘÍLOZE 3. Porovnáme-li rovnice jednotlivě pro všechny tři metody A, B, C, viz. Obr. 7.4, lze usoudit, že jednotlivé závislosti je vhodné popsat lineární regresní rovnicí, a to u všech realizovaných metod měření.

### Validace predikčních modelů efektivní permitivity s experimentálně získanými daty pomocí metod A, B, C

- K nepřímému měření permitivity byly při frekvenci 100 Hz použity tři metody (A, B, C).
- Pro porovnání vypočtených hodnot efektivní permitivity získaných pomocí jednotlivých měřících metod, byly vybrány následující predikční modely:



1. logaritmický, pro nějž platí vztahy (4.26.-4.28.),
2. základní Maxwell Garnettův (MG), pro nějž platí vztah (4.29.),
3. rozšířený Maxwell Garnettův (MGA), s použitím polarizačního faktoru podle Kolenditsey, pro nějž platí vztahy (4.30.) a (4.33.),
4. rozšířený MGA podle Rosy, s použitím polarizačního faktoru podle Balzana pro nějž platí vztahy (4.36.) a (4.35.),
5. rozšířený MGA, aproximace polarizačního faktoru podle Balzana, pro nějž platí vztahy (4.30) a (4.35.)



Obr. 7.5 Porovnání naměřených a predikovaných hodnot efektivní permitivity kompozitních vzorků

Z obr. 7.5 vyplývá, že data získaná pomocí experimentálního nepřímého měření jsou si velmi blízká, nejvíce se k nim blíží predikční model 4, což je model podle Rosy.

Tab. XIII Korelační mapy pro měření efektivní permitivity pomocí metod A, B, C

	A	B	C
A	1	0,949	0,959
B	0,949	1	0,993
C	0,959	0,993	1

Experimentální hodnoty nepřímého měření efektivní permitivity pomocí jednotlivých způsobů měření vykazují silné závislosti, jak plyne z tab. XIII. Jak korelují mezi sebou naměřené hodnoty z jednotlivých způsobů měření a jednotlivé navržené modely zobrazuje tab. XIV.

Tab. XIV Korelační mapy pro srovnání hodnot efektivní permitivity získaných pomocí metod A, B, C v porovnání s prediktivními modely

	1	2	3	4	5
A	0,95530	0,95763	0,95763	0,95752	0,95752
B	0,97651	0,97726	0,97711	0,97725	0,97725
C	0,96753	0,96585	0,96532	0,96581	0,96581

Mezi jednotlivými metodami i prediktivními modely je silná závislost. Porovnání všech tří metod je v tabulce XV. Každý parametr byl hodnocen jedním až třemi body, přičemž každý bod mohl být použit jen jednou. Vyšší hodnota bodu přísluší kvalitnějšímu parametru. Podle těchto velmi zjednodušených kritérií vychází jako nejlepší metoda B. S ohledem na výpočet korelačních matic je možné prohlásit všechny použité metody za srovnatelné.

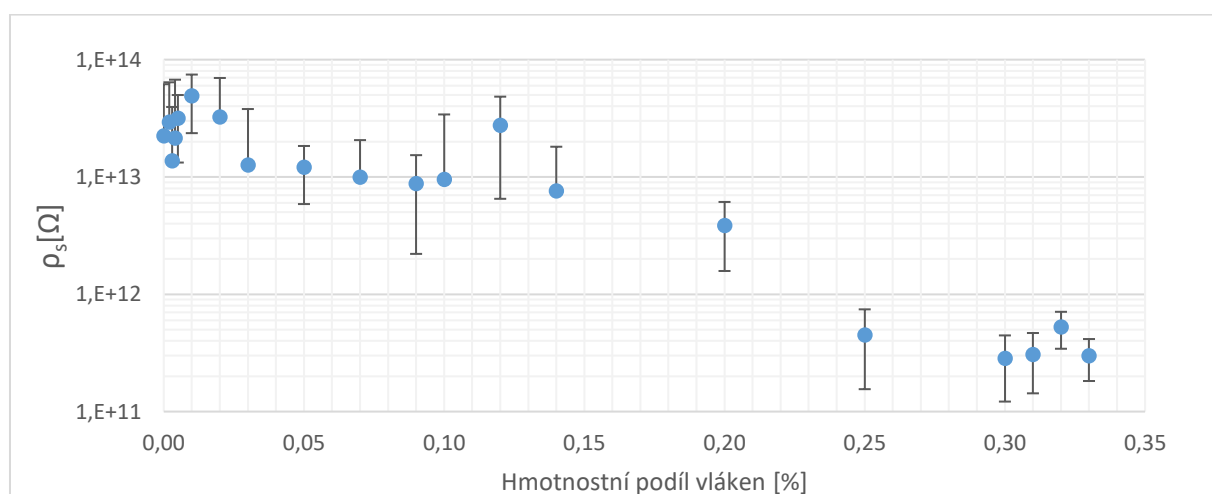
Tab.XV Porovnání metod použitých ke stanovení efektivní permitivity

Metoda	Přesnost měření	Přesnost aplikace elektrody	Pracnost	Shoda s MNČ	Celkem
A	dobrá (2)	nízká (1)	nízká (3)	prakticky ano (2)	8
B	nízká (1)	dobrá (3)	velká (2)	vysoká (3)	9
C	výborná (3)	dobrá (2)	velká (1)	prakticky ano (1)	7

Pro použití v průmyslové praxi je tedy možné použít metodu A, metodu při níž není třeba použití odstíněného přípravku, a není třeba provádět destrukci vzorků.

### 7.2.2 Povrchová vodivost

Povrchovou vodivost dielektrik způsobují svým pohybem volné nosiče náboje pohybující se po povrchu vzorků. Volné nosiče náboje vznikají zejména štěpením molekul nečistot nacházejících se na povrchu vzorku, tento proces zesiluje možná adsorpce vlhkosti. Při analýze povrchové vodivosti je tedy nutné ve zvýšené míře dbát na dodržení klimatických podmínek při měření.



Obr. 7.6 Povrchový odpor kompozitů plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny

Na obr. 7.6 lze pozorovat perkolační práh, který není tak výrazný jako u vodivosti, respektive odporu objemového.

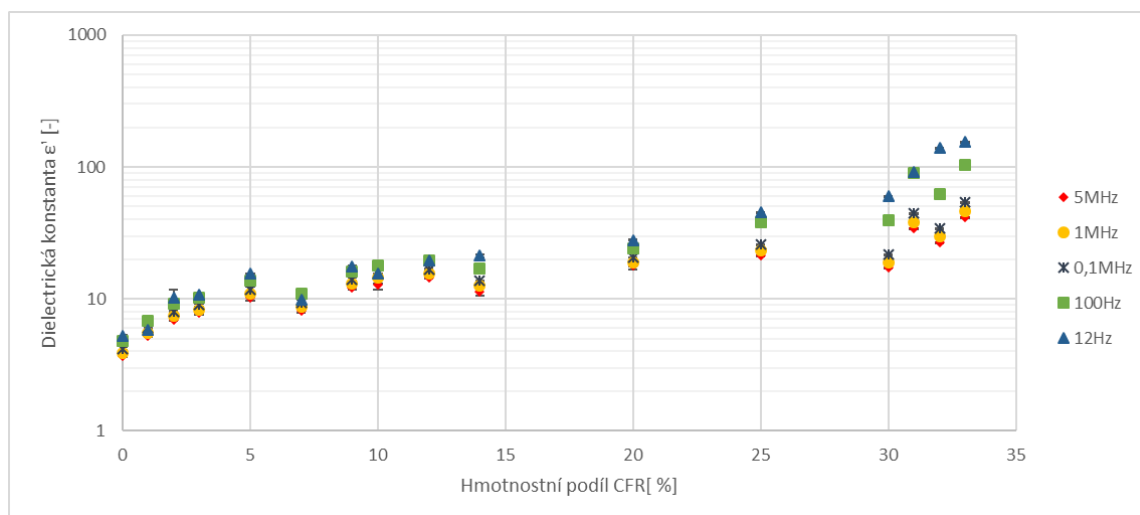
Nejmenší experimentálně získaná hodnota povrchového odporu kompozitních vzorků je  $\rho_s = 2,84 \cdot 10^{11} \Omega$ , a to u vzorků s 30% hmotnostní koncentrací. Srovnáme-li tuto hodnotu s údaji uvedenými v ČSN, v kapitole 6.3.1. vidíme, že při této hodnotě již materiál dosahuje hranice mezi izolanty a elektricky disipativními materiály. Pro zachování izolačních vlastností materiálu je tedy nutné dodržet hranice perkolačního prahu, tj. 20% hmotnostního plnění.

### 7.3 Výsledky dielektrických vlastností měřených ve střídavých polích

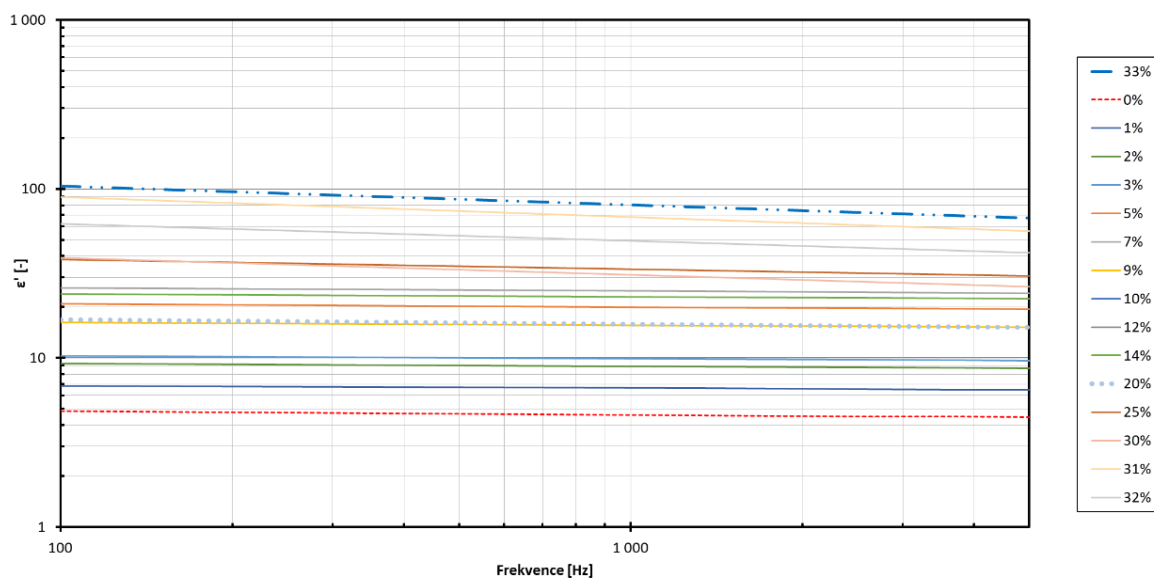
Frekvenční variace vodivosti, dielektrické konstanty, imaginární permitivity a ztrátového úhlu jsou uvedeny na Obr. 7.7-7.16. Jsou zobrazena měření při pěti různých frekvencích, tj. 12Hz, 100Hz, 0,1MHz, 1MHz a 5MHz. Uvedené hodnoty jsou aritmetickými průměry ze třech měření. Tato měření byla provedena na vzorcích epoxidových kompozitů plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny (označení jako série 1 v kapitole 6.2.2).

#### 7.3.1 Reálná permitivita

Bylo zjištěno, že dielektrické vlastnosti epoxidových kompozitů plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny silně závisí na obsahu vláken a při a nad prahem perkolace (při 20% hmotnostním podílu) vykazují nárůst hodnot. Pod perkolačním prahem je vzdálenost mezi vlákny dostatečně velká, takže nedochází k interakci místních polí vytvořených sousedními vlákny a dielektrická konstanta v této oblasti roste pomalu. Se zvyšující se koncentrací plniva se zvyšuje Maxwell Wagnerův efekt (viz. kapitola 4) a vede k prudkému zvýšení hodnot reálné permitivity.



Obr. 7.7 Vliv koncentrace recyklovaných uhlíkových vláken na změnu dielektrické konstanty, legenda uvádí frekvence, při nichž byla měření provedena



Obr. 7.8 Vliv frekvence (100Hz-5MHz) na reálnou permitivitu kompozitních vzorků plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny, procentuální označení vzorků v legendě grafu je hmotnostní

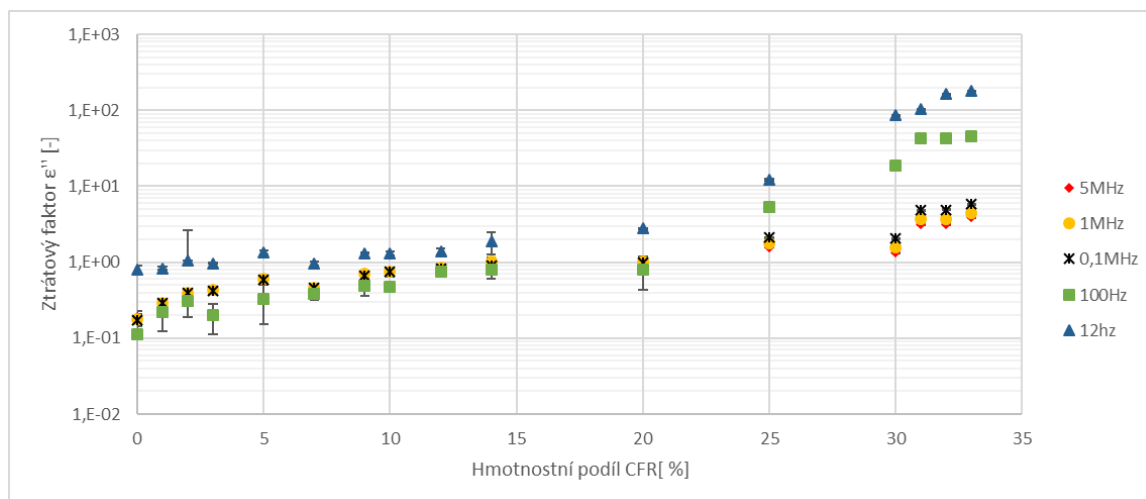
Nad perkolačním prahem obsahuje kompozit síť spojitých řetězců a koncentrace indukčních nábojů je snížena. Dielektrická konstanta kompozitů nad perkolačním prahem je vyšší při nižších frekvencích, což by mohlo být také důsledkem polarizace Maxwell Wagnera. Na obr. 7.7 lze vidět, jak reálná permitivita vzrůstá pomalu až do koncentrace perkolace a za ní je pozorován náhlý nárůst její hodnoty.

V této práci bylo zjištěno, že permitivita roste se zvyšující se koncentrací částic i po dosažení perkolačního prahu a to přes celé frekvenční pásmo. Obvykle je nad prahem perkolace (tj. když prudce vzroste vodivost kompozitů) pozorováno prudké zvýšení hodnoty dielektrické konstanty a poté není možné měřit data kvůli velkému zvýšení vodivosti kompozitů. V případě kompozitů připravených z recyklovaných uhlíkových vláken však vodivost nedosahuje tak vysokých hodnot. Vysvětlením tohoto chování může být to, že jak roste koncentrace vláken, zmenšují se vzdálenosti mezi nimi, a lokální pole vytvářená sousedními částicemi zvyšují hodnoty permitivity. Při nižších frekvencích je tento efekt výraznější.

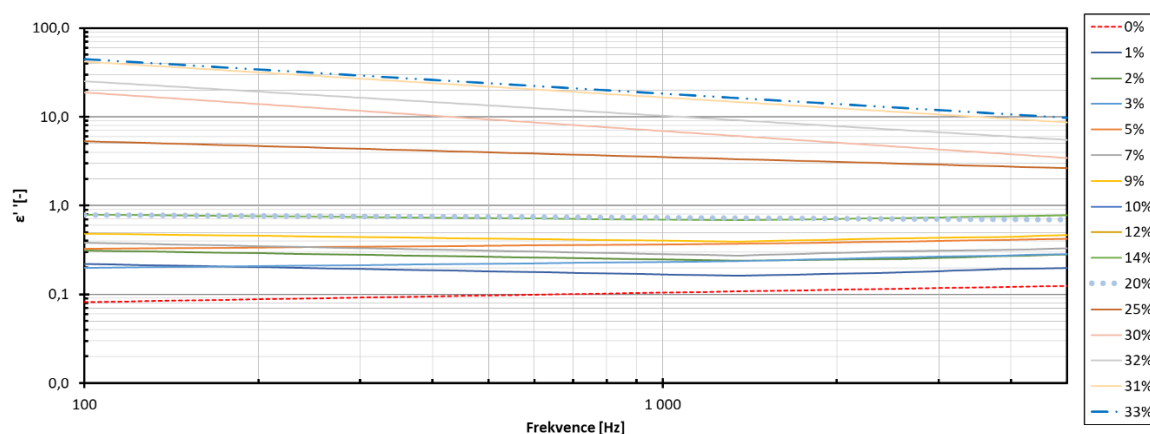
Reálná permitivita se zvyšuje v důsledku prostorového náboje vytvářeného na rozhraní mezi vodivou fází a izolační fází v důsledku rozdílu ve vodivosti dvou fází. K polarizaci náboje dochází, když je přítomna více než jedna materiálová složka nebo pokud dojde k segregaci v materiálu obsahujícím nekompatibilní chemické sekvence, a když se nosiče náboje zachytí na rozhraní těchto heterogenních systémů. Deformace elektrického pole způsobená akumulací těchto nábojů zvyšuje celkovou kapacitu materiálu, která se projevuje jako zvýšení dielektrické konstanty.

### 7.3.2 Imaginární permitivita

Bylo zjištěno, že imaginární permitivita nad perkolačním prahem s rostoucí frekvencí klesá, jak je patrné z obr. 7.9. Hodnota  $\varepsilon''$  klesá s rostoucí frekvencí, protože dipóly se orientují s určitým zpožděním díky vlastní relaxační době.



Obr. 7.9 Vliv koncentrace recyklovaných uhlíkových vláken na změnu ztrátového faktoru, legenda uvádí frekvence, při nichž byla měření provedena

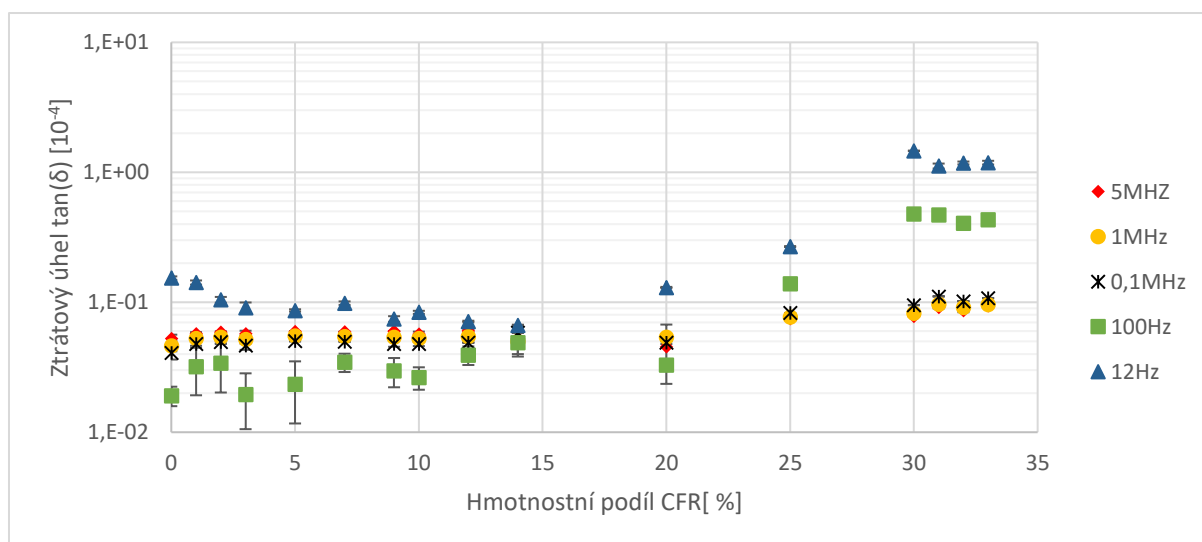


Obr. 7.10 Vliv frekvence (100Hz-5MHz) na imaginární permitivitu kompozitních vzorků plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny, procentuální označení vzorků v legendě grafu je hmotnostní

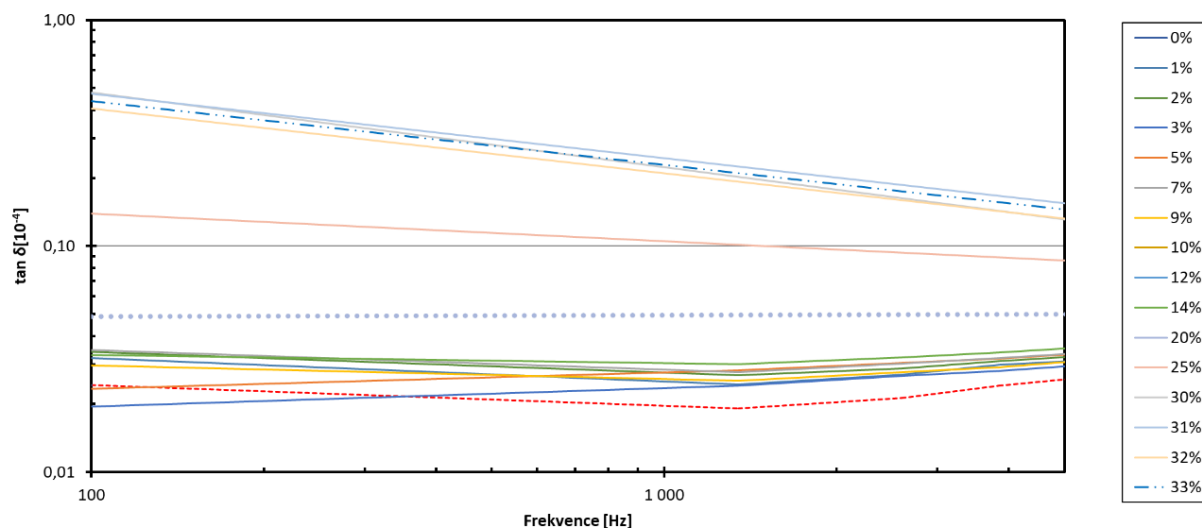
Imaginární část permitivity je spojena s absorpčním mechanismem a souvisí s akumulací elektromagnetické energie v rámci začlenění a dalšího rozptylu této energie do tepla prostřednictvím vícenásobného rozptylu.

### 7.3.3 Ztrátový úhel

Ztrátový úhel vykazuje maxima nad prahem perkolace při nižších frekvencích (12Hz). Ztrátový činitel je při frekvencích 100Hz – 5MHz relativně konstantní, s obsahem recyklovaných uhlíkových vláken zhruba do perkolační prahové koncentrace pomocí mechanismu polarizace rozhraní podobnému mechanismu dielektrické konstanty. Jak se zvyšuje množství vláken v kompozitu a koncentrace plniva se blíží k perkolačnímu prahu, lze pozorovat náhlý nárůst hodnoty  $\tan \delta$ , kdy 30% vzorek při 12Hz dosahuje maximální naměřené hodnoty 0,00146.



Obr. 7.11 Vliv koncentrace recyklovaných uhlíkových vláken na změnu ztrátového úhlu, legenda uvádí frekvence, při nichž byla měření provedena

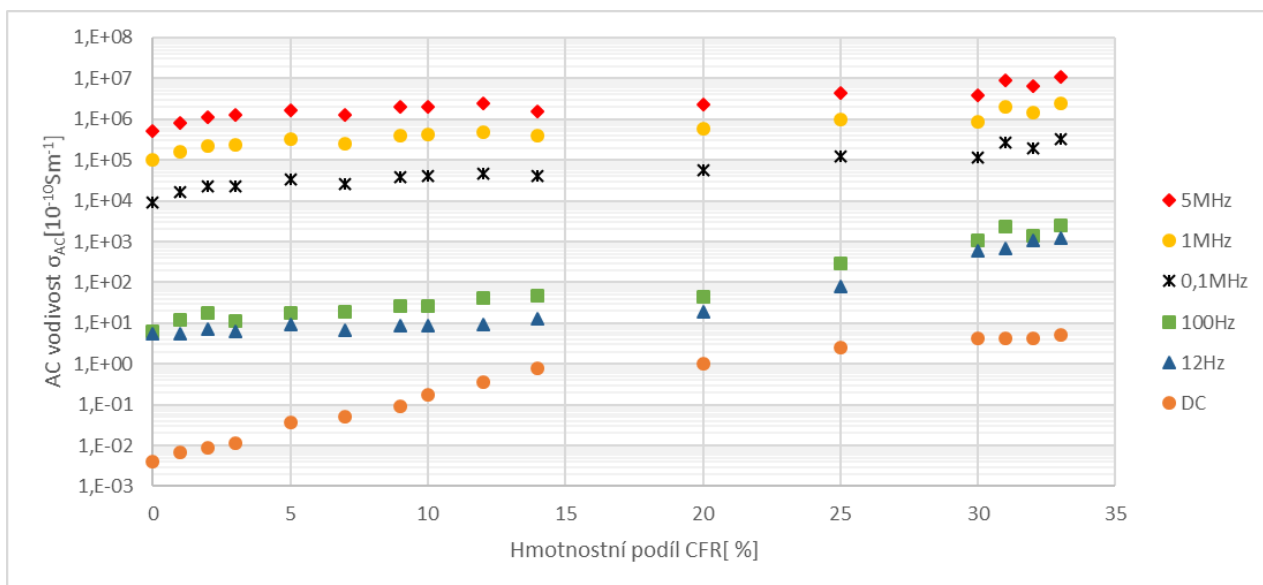


Obr. 7.12 Vliv frekvence (100Hz-5MHz) na ztrátový úhel kompozitních vzorků plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny, procentuální označení vzorků v legendě grafu je hmotnostní

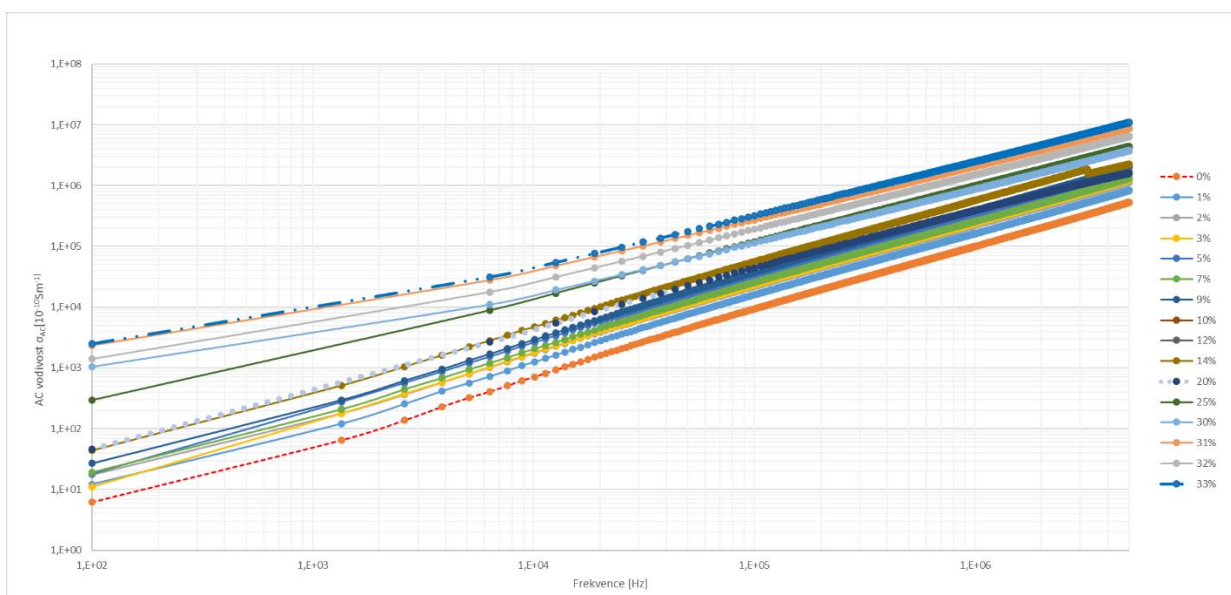
Porovnáme-li obr. 7.7,7.9-7.11, lze říci, že koncentrace plniva nejvýznamněji ovlivňuje reálnou a imaginární permitivitu při frekvenci maximální ztráty, tj. při nízké frekvenci (12Hz).

#### 7.3.4 Vodivost

Elektrická vodivost pevných dielektrik obecně dosahuje při běžných teplotách a slabé intenzitě elektrického pole velmi malých hodnot [49]. U polárních makromolekulárních dielektrik vodivost způsobuje plnivo, disociované molekuly a nečistoty. Z hlediska struktury je studovaný kompozitní materiál možno zařadit mezi organické amorfnní látky, o nichž se obecně předpokládá, že jejich elektrická vodivost má iontový charakter [49].



Obr. 7.13 Vliv koncentrace recyklovaných uhlíkových vláken na změnu vodivosti, legenda uvádí frekvence, při nichž byla měření provedena



Obr. 7.14 Vliv frekvence (100Hz-5MHz) na vodivost kompozitních vzorků plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny, procentuální označení vzorků v legendě grafu je hmotnostní

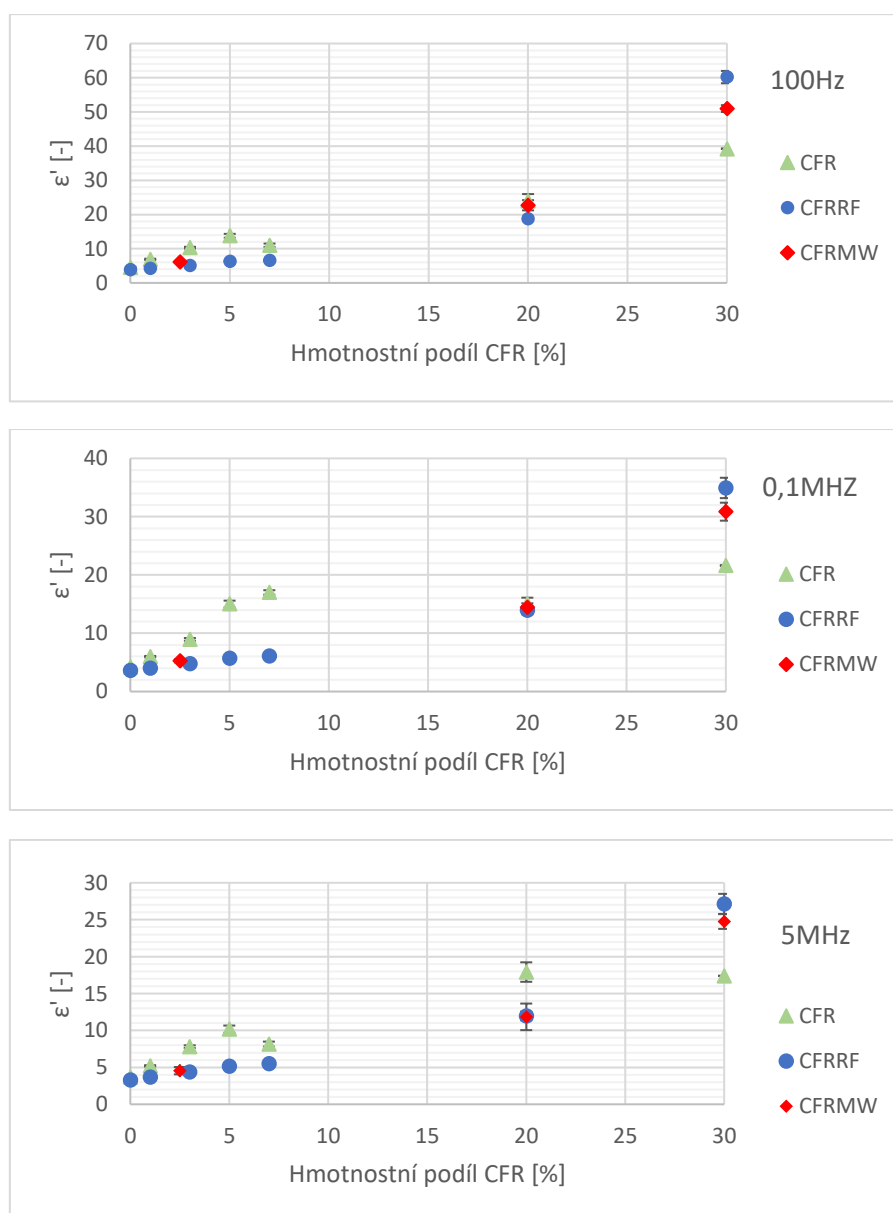
DC a AC vodivost se vzrůstající frekvencí a koncentrací roste. Tento efekt může být vysvětlen následovně. Polarizovatelnost plniva ovlivňuje jeho vodivost. Na nižších frekvencích jsou všechna vlákna/dipóly dostatečně aktivní, aby sledovaly oscilace elektrického pole. Setrvačnost dipólů není ovlivněna náboji nahromaděných na koncích vláken. Při velmi vysokých frekvencích jsou téměř všechny dipóly nezávislé na vodivosti, nemohou následovat velmi rychlé variace elektrického pole a téměř nereagují změnou orientace. Tento efekt způsobuje i snížení hodnot imaginární a reálné permitivity při rostoucí frekvenci, jak je vidět z obr. 7.7 a 7.9.

#### 7.4 Vliv plazmatických úprav recyklovaných uhlíkových vláken

Na obr. 7.15 - 7.18 jsou porovnány hodnoty reálné a imaginární permitivity, ztrátového úhlu a vodivosti kompozitních vzorků s recyklovanými uhlíkovými vlákny a plazmaticky upravenými recyklovanými uhlíkovými vlákny CFRRF a CFRMW při frekvencích 100Hz, 0,1MHz a 5MHz.

##### Reálná permitivita

Je vidět stejný trend, vlivem rostoucí frekvence permitivita klesá u všech typů plniva. Do perkolační koncentrace je reálná permitivita plazmaticky upravených vzorků nižší než u neupravených, zatímco při perkolačním prahu je buď konstantní (v případě 20% hmotnostního podílu), nebo vyšší (v případě 30% hmotnostního podílu) nad perkolačním prahem.



Obr. 7.15 Vliv frekvence (100Hz-5MHz) na reálnou permitivitu kompozitních vzorků plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny a plazmaticky upravených CFRRF a CFRMW

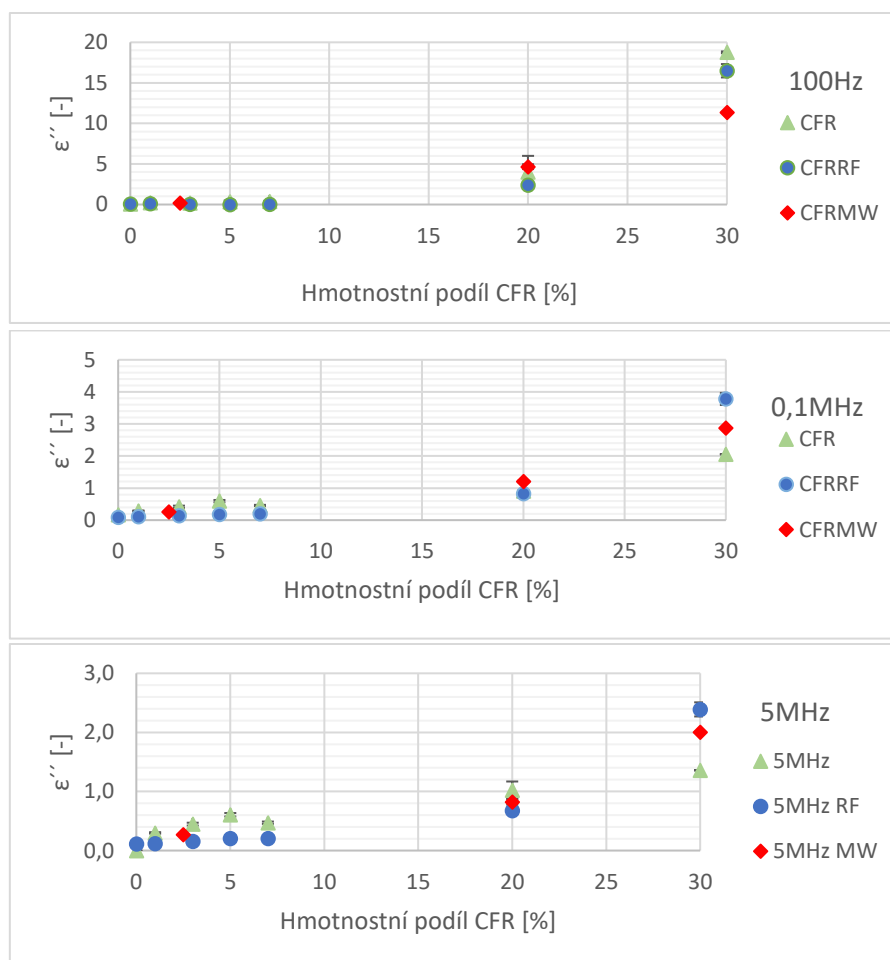


Při tomto experimentu bylo zjištěno, že reálná permitivita roste se zvyšující se koncentrací částic i po dosažení perkolačního prahu a to při nízkých frekvencích (do 0,1MHz). Tento růst pokračuje u plazmaticky upravených vzorků přes celé frekvenční pásmo. Reálná část permitivity je určena polarizací dipólů. Tyto dipóly sledují oscilaci elektrického pole a přispívají k reálné části efektivní permitivity.

### Imaginární permitivita

Na obr. 7.16 jsou porovnány hodnoty imaginární permitivity vzorků s recyklovanými uhlíkovými vlákny a plazmaticky upravenými recyklovanými uhlíkovými vlákny. Je vidět stejný trend, vlivem rostoucí frekvence imaginární permitivita klesá u všech typů plniva. Do perkolační koncentrace je imaginární permitivita plazmaticky upravených vzorků v podstatě totožná s neupravenými, zatímco v dostatečné vzdálenosti nad perkolačním prahem (při 30% hmotnostních) je při nízkých frekvencích (100Hz) nižší, zatímco při vyšších frekvencích je imaginární permitivita vzorků s plazmaticky upraveným plnivem téměř dvojnásobná (CFRRF) či 1,5 násobná (CFRMW) oproti vzorkům s plnivem neupraveným.

Obecně je imaginární permitivita vyšší při nižších frekvencích v důsledku Maxwell Wagnerovy polarizace rozhraní mezi epoxidovou pryskyřicí a recyklovanými uhlíkovými vlákny. Hodnota  $\varepsilon''$  klesá s rostoucí frekvencí, protože dipóly se orientují s určitým zpožděním díky vlastní relaxační době.

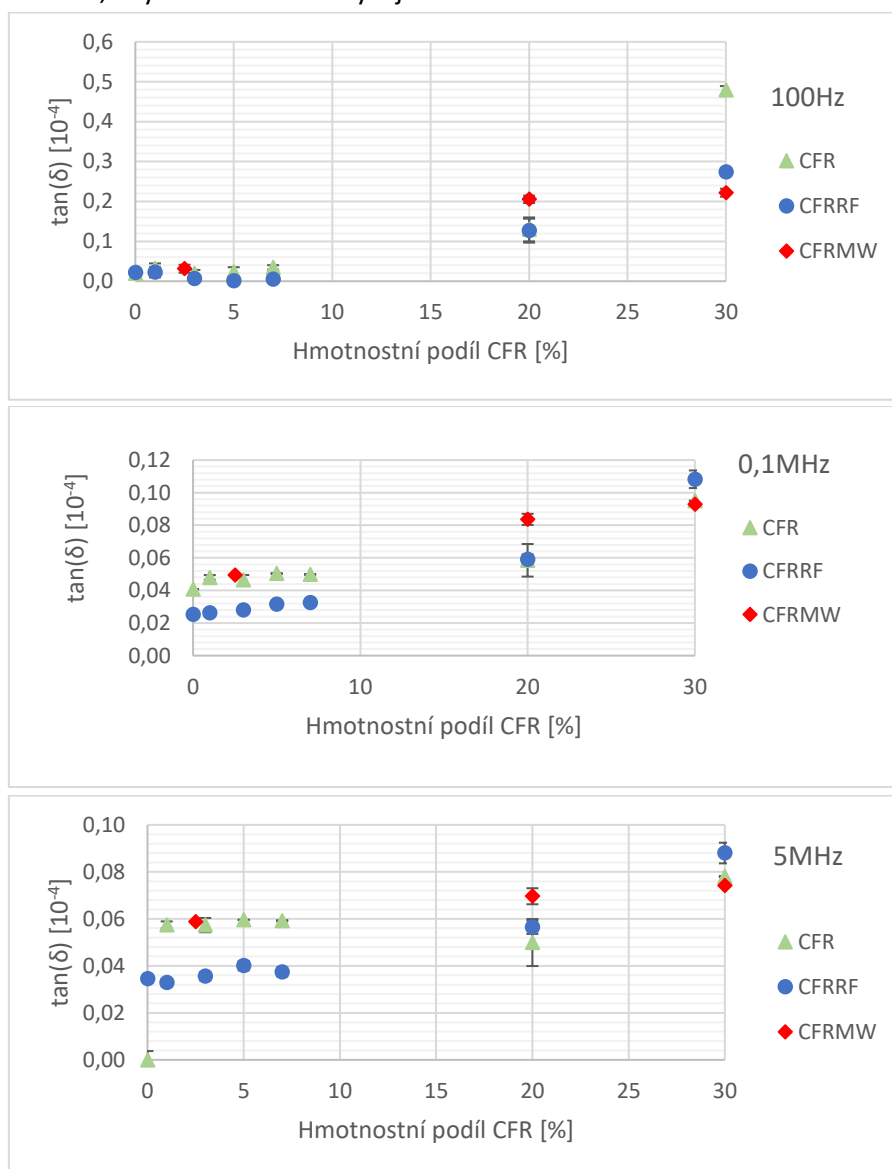


Obr. 7.16 Vliv frekvence (100Hz-5MHz) na imaginární permitivitu kompozitních vzorků plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny a plazmaticky upravených CFRRF a CFRMW

## Ztrátový úhel

Na níže uvedených obrázcích jsou porovnány hodnoty  $\tan \delta$  kompozitních vzorků, vlivem rostoucí frekvence ztrátový úhel klesá u všech typů plniva. Do perkolační koncentrace je  $\tan \delta$  plazmaticky upravených vzorků při nízkých frekvencích (100Hz) v podstatě totožný s neupravenými, zatímco při vyšších frekvencích nad 0,1MHz je ztrátový úhel vzorků s upraveným plnivem (RF) v oblasti do perkolačního prahu nižší oproti vzorkům s recyklovanými uhlíkovými vlákny a u vzorků s upraveným plnivem (RF) nad perkolačním prahem je situace opačná.

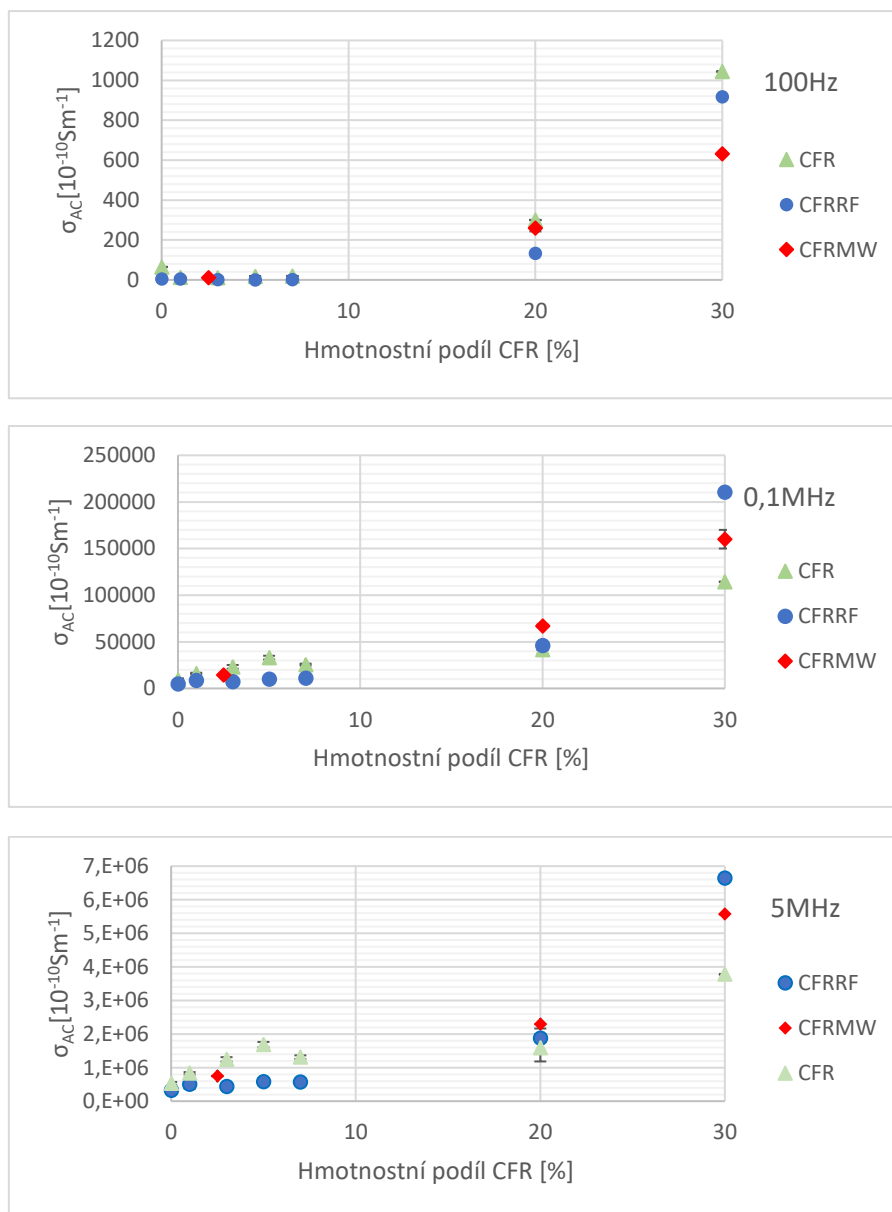
Obecně je velikost  $\tan \delta$ , citlivá na polární místa v polymerní matici [84]. Tato místa zvyšují hodnotu ztrátového úhlu. Pro koncentrace nad perkolačním prahem dochází s rostoucí frekvencí ke snižování ztrátového úhlu, protože indukované náboje postupně nesledují reverzní pole, což způsobuje snížení elektronické oscilace, když se frekvence zvyšuje.



Obr. 7.17 Vliv frekvence (100Hz-5MHz) na ztrátový úhel kompozitních vzorků plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny a plazmaticky upravených CFRRF a CFRMW

## Vodivost

Na obr. 7.18. jsou porovnány hodnoty vodivosti vzorků s recyklovanými uhlíkovými vlákny a plazmaticky upravenými CFRRF a CFRMW při frekvencích 100Hz-5MHz. Díky účinku rostoucí frekvence vodivost roste o několik řádů u všech typů plniva. Při frekvenci 100Hz a 0,1MHz je do perkolační koncentrace vodivost plazmaticky upravených vzorků v podstatě totožná s neupravenými, zatímco v dostatečné vzdálenosti nad perkolačním prahem (při 30% hmotnostních) je při nízkých frekvencích (100Hz) nižší. Při vyšších frekvencích 0,1MHz a 5MHz je vodivost vzorků s plazmaticky upraveným plnivem několikanásobně vyšší oproti vzorkům s plnivem tvořeným recyklovanými uhlíkovými vlákny bez plazmatické úpravy. Tento trend lze pozorovat u obou typů plazmatických úprav.

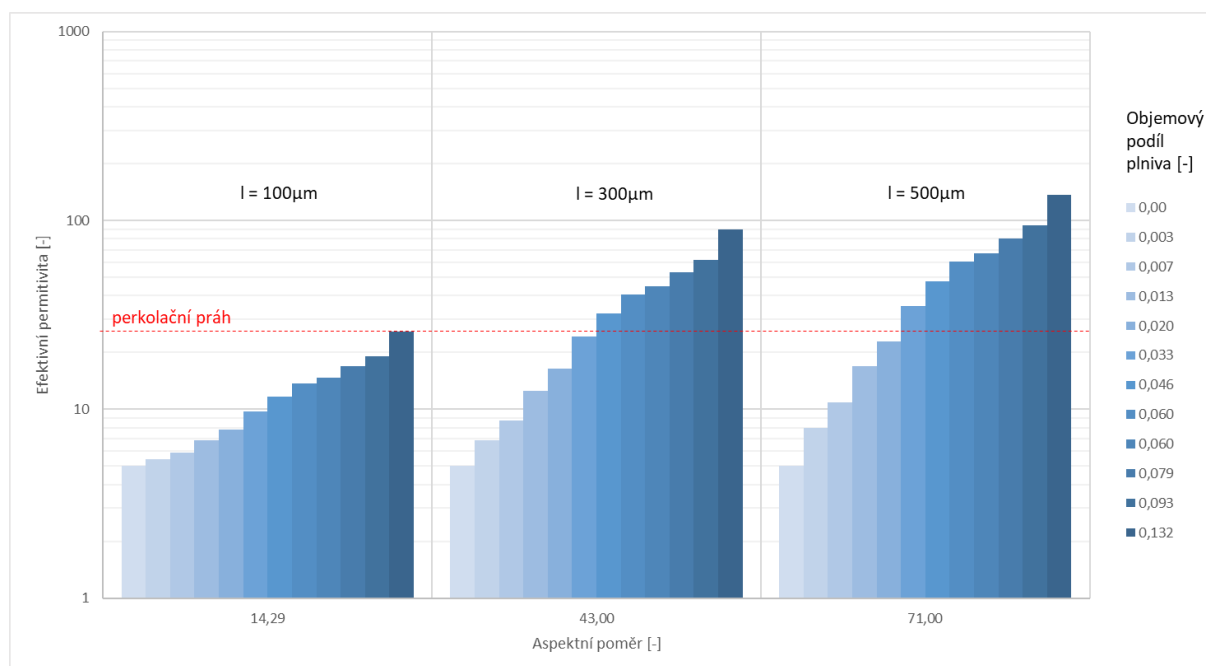


Obr. 7.18 Vliv frekvence (100Hz-5MHz) na AC vodivost kompozitních vzorků plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny a plazmaticky upravených CFRRF a CFRMW

Jak bylo zmíněno v kapitole 4.3. nevýhodou použití plazmatického působení je, že se plazmou ošetřené povrchy mohou deaktivovat, když jsou vystaveny působení vzduchu, a to v důsledku rekombinace radikálů, a musí být okamžitě začleněny do matrice. Při použití plazmatických úprav recyklovaných uhlíkových vláken během procesu výroby kompozitů plněných těmito vlákny je nutné použít do kompozitu plazmaticky upravená vlákna co nejrychleji, nejpozději druhý den po aplikaci plazmatické úpravy. To je, vzhledem k možné průmyslovému využití těchto úprav, značně limitující.

## 8 Možnosti predikce permitivity

Obvyklý průměr uhlíkových vláken je 6-9  $\mu\text{m}$  [30], délka recyklovaných vláken se mění v závislosti na druhu použité recyklační technologie. Jestliže průměr recyklovaných uhlíkových vláken  $d = 7 \mu\text{m}$  zůstává konstantní a měnila by se délka vláken v rozmezí od 100-500  $\mu\text{m}$ , pak se mění i aspektní poměr a dosahuje hodnot 14,29-71,00, jak je uvedeno na obr. 8.1. Zvýšením délky plniva tedy dochází ke zvýšení hodnot poměrů stran plniva a hodnoty perkolačního prahu lze dosáhnout s menším množstvím plniva. Dosažené výsledky odpovídají i výsledkům, které uvádí Atashpendar [89]. Zvýšení aspektního poměru má své meze, velké změny můžeme pozorovat při změně délky plniva ze 100 $\mu\text{m}$  na 300 $\mu\text{m}$ , avšak při zvýšení na 500 $\mu\text{m}$  již k zásadnějšímu zvýšení predikovaných hodnot permittivity nedochází. Je to proto, že pro predikci permittivity je využit MGA Maxwell Garnettův model (4.30.) s polarizačním faktorem Kolenditsevy (4.33.), který vychází z geometrie protáhlého sféroidu, což vlákna větší délky nesplňují. Tento vztah vyjadřuje depolarizační faktor pomocí tvarového součinitele  $\alpha$ , vychází z aproximace tvaru vláken na protáhlé sféroidy a využívá této geometrie k vlastnímu vyjádření.



Obr.8.1 Vliv aspektního poměru na efektivní permitivitu kompozitu při různém objemovém podílu plniva

### Doporučená pravidla pro stanovení efektivní permitivity a perkolačního prahu pro průmyslovou praxi:

- V případě dvousložkového kompozitu, kdy matrice je tvořena epoxidovou pryskyřicí a plnivo je tvořeno recyklovanými uhlíkovými vlákny o rozměrech  $l = 100\mu\text{m}$  a  $d = 7\mu\text{m}$  je maximální množství plniva  $< 20\%$  hmotnostních,

- Je vhodné prediktivní vyjádření efektivní permitivity pomocí aproximovaného modelu Maxwell Garnetta (MGA) (4.30.) a depolarizačního faktoru podle Kolenditsey (4.33.)
- Pro určení perkolačního prahu lze využít jednoduchý obecný vztah:

$$v_p = \frac{k}{\alpha} \quad (8.1.)$$

Kde empirická hodnota koeficientu  $k = 1,9$ .

## 9 Závěr

V této práci byl navržený a studovaný kompozitní systém, který jako dielektrikum potřebuje specifický čas, aby mohl reagovat na vnější změnu elektrického pole. Jak je tato doba dlouhá, závisí na tom, zda se přemísťují elektron, molekuly nebo segmenty řetězce polymeru. Při nízkých frekvencích u polárních dielektrik mají dipóly dostatek času k orientaci působením intenzity elektrického pole, permitivita dosahuje vysokých hodnot. Dochází k velkému zvýšení polarizace, tento jev je znám jako Maxwell – Wagnerův efekt [53,54]. Čím vyšší je frekvence, tím nižší jsou hodnoty permitivity, dipóly již nestíhají reagovat na změny pole.

Dielektrické chování epoxidových kompozitů plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny při mikrovlnných frekvencích se velmi liší od frekvencí dlouhovlnných. Výsledky získané analýzou experimentálně připravených kompozitů ukazují, že při 20 % hmotnostního podílu, je maximální množství recyklovaných uhlíkových vláken pro udržení izolačních hodnot povrchové vodivosti kompozitu. To umožňuje použití epoxidových kompozitů s recyklovanými uhlíkovými vlákny v různých průmyslových odvětvích, např. jako nevodivé povrchy pracovních zařízení v průmyslových provozech. Ze srovnání naměřených hodnot povrchového odporu uvedených v kap. 7.2.2. s údaji uvedenými v ČSN EN 61340, v kapitole 6.3.2. vyplývá, že při hodnotě 30 % hmotnostního podílu již kompozitní materiál dosahuje hranice mezi izolanty a elektricky disipativními materiály. Pro zachování izolačních vlastností materiálu je tedy nutné dodržet hranice perkolačního prahu, tj. <20 % hmotnostního plnění.

Při řešení této práce navrženy a ověřeny následující metody a postupy:

- Byly navrženy a zhotoveny kompozitní vzorky v širokém koncentračním rozmezí, tvořené epoxidovou maticí a krátkými recyklovanými uhlíkovými vlákny.
- Byla realizována experimentální analýza dielektrických vlastností dvousložkového krátkovláknenného kompozitu tvořeného recyklovanými uhlíkovými vlákny v rozsáhlém frekvenčním pásmu.
- V kap. 7.4. bylo zhodnoceno experimentální ověření vhodnosti použití plazmatických úprav povrchu recyklovaných uhlíkových vláken s ohledem na praktické využití těchto úprav se závěrem neaplikovat plazmatické úpravy na recyklovaná uhlíková vlákna v průmyslové praxi. V této práci byly analyzovány a porovnávány dva typy plazmatických úprav provedených na recyklovaných uhlíkových vláknech. Plazmatické úpravy se jevily být pro recyklovaná uhlíková vlákna vhodné, v literatuře byly pro uhlíková vlákna doporučovány [86-88], neboť tato vlákna jsou využívána jako plniva do kompozitů a kompatibilita s maticemi je zásadní vlastnost omezující jejich budoucí použití. Díky aplikaci plazmatických úprav dochází k odstranění povrchových nečistot a velmi slabých vnějších vrstev vlákna. Poté jsou suplementovány povrchové chemické skupiny, které zvyšují budoucí interakci s maticí. Na základě XPS analýzy bylo dokázáno, že zvolené plazmatické úpravy modifikují nepolární povrch recyklovaných uhlíkových vláken a odstraňují nečistoty z povrchu vláken. Experimentálně získané výsledky prokázaly zásadnější rozdíly u všech měřených dielektrických vlastností zejména v oblasti nad perkolačním prahem, což se jeví jako zajímavé pro případné budoucí aplikace recyklovaných uhlíkových vláken v oblasti kompozitů s vyšším podílem plniva. Avšak pro epoxidové kompozity plněné recyklovanými uhlíkovými vlákny v oblasti do perkolačního prahu nemají tyto úpravy valný praktický význam i s ohledem na zvýšení ceny kompozitů s takto ošetřenými vlákny.

- V kap. 4. byly představeny vhodné predikční modely dielektrických vlastností kompozitních materiálů sestávající ze dvou samostatných materiálových složek, dielektrické matrice a vodivého plniva tvořeného krátkými recyklovanými uhlíkovými vlákny a následně byly v kapitole 7.2. porovnány pomocí korelačních matic vzájemně mezi sebou a s experimentálně získanými hodnotami permitivity pomocí metod A, B, C. Experimentální hodnoty nepřímého měření efektivní permitivity pomocí jednotlivých způsobů měření vykazují silné závislosti mezi sebou i s prediktivními modely.

Pro modelování dielektrických vlastností kompozitů tvořených složkami s velkým elektrickým kontrastem bylo ověřeno použití aproximovaného Maxwell Garnettova MGA modelu a depolarizačního faktoru podle Kolenditsey (vztahy 4.30. a 4.33.) Experimentálně bylo ověřeno, že frekvenčně závislou efektivní permitivitu kompozitů obsahujících náhodně orientovaná krátká vodivá vlákna lze modelovat pomocí tohoto vztahu, pokud je koncentrace plniva menší než prahová hodnota perkolace. Tento predikční model, spolu s použitím vztahu pro depolarizační faktor vyjádřený s ohledem na tvar plniva (8.1.), lze doporučit pro jednoduchou predikci efektivní permitivity v průmyslové praxi.

Z obr. 7.7-7.12 vyplývá, že při měřeném frekvenčním pásmu 100Hz-5MHz dochází u epoxidových kompozitů plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny k poklesu reálné a imaginární permitivity s rostoucí frekvencí a také ztrátový úhel se vzrůstající frekvencí klesá. Vyjádříme-li experimentálně získané frekvenční závislosti reálné permitivity vzhledem ke koncentraci recyklovaných uhlíkových vláken, reálná permitivita tvořená elektronovou, iontovou, orientační a prostorovou polarizací ve všech případech frekvence s rostoucí frekvencí roste, přičemž tento růst je výraznější v oblasti nad perkolačním prahem. Naměřené hodnoty ztrátového úhlu se zvyšují se koncentrací recyklovaných uhlíkových vláken (při koncentracích nad perkolačním prahem) mění svůj charakter a od původně konstantních průběhů až po klesající se vzrůstající frekvencí. Důvodem může být to, že volná dráha elektronů ve vláknách je pravděpodobně menší než charakteristická velikost vláken, a to podstatně snižuje vodivost vláken v epoxidových kompozitech plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny.

Studium dielektrických vlastností epoxidových kompozitů s recyklovanými uhlíkovými vlákny, navržených v této práci, přineslo řadu praktických poznatků využitelných v průmyslové výrobě těchto konstrukčních kompozitů. Pro další výzkum tohoto typu kompozitů bude zajímavé hlouběji studovat závislost mezi dielektrickými vlastnostmi a vnitřní strukturou kompozitu, a jejich vlivem na další materiálové vlastnosti plněných epoxidů. Tyto poznatky budou dále využity i pro výzkum a vývoj nových typů kompozitů s krátkovláknennou výztuží a modifikovanými epoxidovými matricemi.



## Seznam použité literatury

- [1] KOTSILKOVA, R., D. FRAGIADAKIS a P. PISSIS. Reinforcement effect of carbon nanofillers in an epoxy resin system: Rheology, molecular dynamics, and mechanical studies. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 2005, **43**, 522-533. Dostupné z: DOI:10.1002/polb.20352
- [2] MOHD RADZUAN, N. A. et al. The effect of milled carbon fibre filler on electrical conductivity in highly conductive polymer composites. *Composites Part B: Engineering*. 2017, **110**, 153–160. Dostupné z: DOI:10.1016/j.compositesb.2016.11.021
- [3] TIAN, Y., H. ZHANG a Z. ZHANG. Influence of nanoparticles on the interfacial properties of fiber-reinforced-epoxy composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* . 2017, **98**, 1-8. Dostupné z: DOI:10.1016/j.compositesa.2017.03.007
- [4] THOPPUL, S. D., J. FINEGAN a R. F. GIBSON. *Mechanics of mechanically fastened joints in polymer-matrix composite structures - A review*. 2009, **69**, 301-329. Dostupné z: DOI:10.1016/j.compscitech.2008.09.037
- [5] VRBKA, Jan. *Mechanika kompozitů*. ÚMTMB, FSI, VUT v Brně. Brno. [online] 2014, 1-94. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/priloha\\_fs.php?dpid=83340](https://www.vutbr.cz/www_base/priloha_fs.php?dpid=83340) [cit. 2019-04-28]
- [6] *ELGCF* [online]. 2017. Dostupné z: <http://www.elgcf.com/products/carbiso-milled-fibre> [cit. 2017-05-16]
- [7] CHUNG, Deborah D. L. *Composite Materials: Science and Applications*. Composite Material Structure and Processing . 2010, 1–34. Dostupné z: DOI:10.1007/978-1-84882-831-5\_1
- [8] HASDENTEUFEL, Josef a Karel KVĚT. *Elektrotechnické materiály*. Praha: SNTL, 1967.
- [9] LENDĚLOVÁ, Jana. *Vliv dodatečného žhání uhlíkových vláken na jejich rezistivitu*. Liberec, TUL, 1999. Diplomová práce.
- [10] DILSIZ, Nursel. Plasma surface modification of carbon fibers: a review. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2012, **14**(7), 975–987. Dostupné z: DOI:10.1163/156856100743013
- [11] TIWARIA, S. a J. BIJWEB. Surface Treatment of Carbon Fibers - A Review. *Procedia Technology*. 2nd International Conference on Innovations in Automation and Mechatronics Engineering, ICIAME 2014, 2014, **14**, 505–512. Dostupné z: DOI: 10.1016/j.protcy.2014.08.064
- [12] MATTHEWS, F.L. et al. *Finite element modelling of composite materials and structures*. Woodhead Publishing. 2000. ISBN 1855734222.
- [13] KUMAR, Sudheer a Sukhila KRISHNAN. Recycling of carbon fiber with epoxy composites by chemical recycling for future perspective: a review. *Chemical Papers*. 2020, **74**, 3785–3807. Dostupné z: DOI:10.1007/s11696-020-01198-y
- [14] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 3. vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011. ISBN 978-80-7080-788-0.
- [15] WANG, Yuqi et al. Chemical Recycling of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Resin Composites via Selective Cleavage of the Carbon-Nitrogen Bond. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2015, **3**(12), 3332–3337. ISSN 21680485. Dostupné z: DOI:10.1021/acssuschemeng.5b00949
- [16] OLIVEUX, G., L. O. DANDY a G. A. LEEKE. Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties. *Progress in Materials Science*. 2015, **72**, 61-99. ISSN 00796425. Dostupné z: DOI:10.1016/j.pmatsci.2015.01.004

- [17] ČSN EN 16245. *Vlákny vyztužené plastové kompozity*. Praha: Český normalizační institut, 2013.
- [18] DAŘOUREK, Karel. *Kompozitní materiály - druhy a jejich užití*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007. ISBN: 978-80-7372-279-1.
- [19] TORQUATO, Salvatore. *Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties*. New York: Springer NY, 2002. ISBN 4420767936.
- [20] DRZAL, L. T., M. J. RICH a P. F. LLOYD. Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices: I. The Role of Fiber Surface Treatment. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 1983, **16**(1),1-30. Dostupné z: DOI:10.1080/00218468308074901.
- [21] AGARWAL, Bhagwan et al. *Analysis and performance of fiber composites*. 4. vyd. Wiley, 2017. ISBN: 978-1-119-38998-9.
- [22] TAHA-TIJERINA, José Jaime. Thermal Transport and Challenges on Nanofluids Performance. In: MOHSEN Sheikholeslami Kandelousi. *Microfluidics and Nanofluidics* [online], 2018, IntechOpen. Dostupné z: DOI:10.5772/intechopen.72505 [cit. 2020-01-10].
- [23] DRZAL, Lawrence T. a Pedro J. HERRERA-FRANCO. Chapter 16 - Measurement methods for fiber-matrix adhesion in composite materials. In: DILLARD D.A., A.V. POCIUS and M. CHAUDHURY. *Adhesion Science and Engineering*. 2002, **1**, 605-660. Dostupné z: DOI:10.1016/B978-0-444-51140-9.50043-3
- [24] ALLRED, Ronald E., Andrew B. COONS a Robert J. SIMONSON. Properties of carbon fibers reclaimed from composite manufacturing scrap by tertiary recycling. *28th Intl. International SAMPE Technical Conference*. Seattle, WA 1996, 139-150. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/279602270\\_Properties\\_of\\_carbon\\_fibers\\_reclaimed\\_from\\_composite\\_manufacturing\\_scrap\\_by\\_tertiary\\_recycling/citations](https://www.researchgate.net/publication/279602270_Properties_of_carbon_fibers_reclaimed_from_composite_manufacturing_scrap_by_tertiary_recycling/citations)
- [25] ŠAVEL, Josef. *Elektrotechnologie*. 4. vyd. Praha: Ben technická literatura, 2005. ISBN 978-80-7300-190-2.
- [26] LIDAŘÍK, Miloslav. *Epoxidové pryskyřice*. 3. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1983.
- [27] CHUNG, Deborah D. L. *Composite Materials: Science and Applications*. London: Springer, 2003. ISBN 9781848828308. Dostupné z: DOI:10.1007/978-1-84882-831-5\_1
- [28] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: Výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [29] HAEBERLE, Gregor et al. *Elektrotechnické tabulky*. Praha: Sobotáles, 2006. ISBN 80-86706-16-8.
- [30] MORGAN, Peter. *Carbon fibers and their composites*. Florida: Taylor & Francis Group, 2005. ISBN 0824709837.
- [31] VAN KREVELEN, D. W. a Klaas TE NIJENHUIS. *Properties of Polymers: Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. 4. vyd. Amsterdam: Elsevier, 2009. ISBN 9780080548197. Dostupné z: DOI:10.1016/B978-0-08-054819-7.X0001-5
- [32] FIEDLER, Bodo et al. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. *Composites Science and Technology*. 2006, **66**(16), 3115-3125. ISSN 02663538. Dostupné z: DOI:10.1016/j.compscitech.2005.01.014
- [33] GRÉGR, Jan. *Povrchové vlastnosti uhlíkových vláken*. In: Sborník muzea Českého ráje v Turnově.

- Monokrystaly. 2005, 107-119. ISBN 80-239-6435-6. Dostupné také z: [https://www.researchgate.net/publication/317660807\\_Uhlikova\\_vlakna](https://www.researchgate.net/publication/317660807_Uhlikova_vlakna)
- [34] MACEK, Karel et al. *Strojírenské materiály*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2003. ISBN 80-01-02798-8.
- [35] MOSTAFIZUR K., R. DIPAK a A. K. ALDALBAHI. *Carbon-Containing Polymer Composites*. Singapore: Springer-Verlag, 2019. ISBN 978-981-13-2687-5.
- [36] *Sigma aldrich* [online]. 2021. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/>[cit. 2021-03-03]
- [37] *Havelcomposites* [online]. 2021. Dostupné z: <https://www.havelcomposites.com/cs/kategorie/separtory-a-plniva-3> [cit. 2021-03-03]
- [38] QIN, Wenzhen et al. Mechanical and electrical properties of carbon fiber composites with incorporation of graphene nanoplatelets at the fiber-matrix interphase. *Composites Part B: Engineering*. 2015, 69, 335-341. ISSN 13598368. Dostupné z: DOI:10.1016/j.compositesb.2014.10.014.
- [39] LIPTÁK, Jan a Josef SEDLÁČEK. *Úvod do elektrotechnických materiálů*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2008. ISBN 978-800-10-3191-9.
- [40] DAS, T. K., P. GHOSH a N. Ch. DAS. Preparation, development, outcomes, and application versatility of carbon fiber-based polymer composites: a review. *Advanced Composites and Hybrid Materials*. 2019, 2, 214-233. ISSN 2522-0128. Dostupné z: DOI:10.1007/s42114-018-0072-z.
- [41] TANG, Long Gui a John L. KAROOS. A review of methods for improving the interfacial adhesion between carbon fiber and polymer matrix. *Polymer Composites*. 1997, 18(1), 100-113. ISSN 02728397. Dostupné z: DOI:10.1002/pc.10265.
- [42] CHANG, Tao C. Plasma surface treatment in composites manufacturing. *Journal of Industrial Technology*. 1998, 15(1), 1-7. ISSN 08826404.
- [43] PEEBLES, Leighton H. *Carbon fibers: Formation, structure, and properties*. Boca Raton, FL : CRC Press, 2018. ISBN 9781351078870.
- [44] DILSIZ, Nursel. Plasma surface modification of carbon fibers: A review. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2012, 14(7), 975-987. ISSN 15685616. Dostupné z: DOI:10.1163/156856100743013.
- [45] BISMARCK, A., M. E. KUMRU a J. SPRINGER. Influence of oxygen plasma treatment of PAN-based carbon fibers on their electrokinetic and wetting properties. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1999, 210(1), 60-72. ISSN 00219797. Dostupné z: DOI:10.1006/jcis.1998.5912.
- [46] DONNET, J. B. et al. Microwave plasma treatment effect on the surface energy of carbon fibres. In: *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1987, 20(3), 269-275. ISSN 00223727. Dostupné z: DOI:10.1088/0022-3727/20/3/005.
- [47] BASCOM, W. D. a W. J. CHEN. Effect of plasma treatment on the adhesion of carbon fibers to thermoplastic polymers. *The Journal of Adhesion*. 1991, 34(1-4), 99-119. ISSN 15455823. Dostupné z: DOI:10.1080/00218469108026508
- [48] DONNET, J. B., et al. Plasma treatment effect on the surface energy of carbon and carbon fibers. *Carbon*. 1986, 24(6), 757-770. ISSN 00086223. Dostupné z: DOI:10.1016/0008-6223(86)901867.

- [49] MENTLÍK, Václav. *Dielektrické prvky a systémy*. Praha: Ben technická literatura, 2006. ISBN N 80-7300-189-6.
- [50] MEISNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů. Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha: SNTL, 1987.
- [51] SIHVOLA, Ari. *Electromagnetic Mixing Formulas and Applications*. London: The Institution of Electrical Engineers 1999. ISBN 852967721.
- [52] FRÖHLICH, Herbert. Progress in dielectrics. *Journal of the Franklin Institute*. 1966, **281**(3), 256. ISSN 00160032. Dostupné z: DOI:10.1016/0016-0032(66)90028-7
- [53] MAXWELL, James Clerk. Electricity and magnetism. In: *A Treatise on Electricity and Magnetism*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. ISBN 9780511709333. Dostupné z: DOI:10.1017/CBO9780511709333.002
- [54] WAGNER, Karl Willy. Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen. *Archiv für Elektrotechnik*. 1914, **2**, 371–387. ISSN 00039039. Dostupné z: DOI:10.1007/BF01657322
- [55] TAREJEV, Michajlovič Boris a A. TROITSKY. *Physics of dielectric materials*. Moskva: Mir publisher, 1979.
- [56] MARTIN, Tomáš. *Dielektrika* [online]. Západočeská univerzita v Plzni, 2009. [cit. 2020-05-06]. Dostupné z: <http://dielektrika.kvalitne.cz/tabulky.html>.
- [57] EDDIB Asma A. a Deborah D. L.CHUNG, Electric permittivity of carbon fiber. *Carbon*. 2018, **143**, 475-480. Dostupné z: DOI: 10.1016/j.carbon.2018.11.028
- [58] *Nanocyl 7000* [online]. Belgium, 2018. [cit. 2018-05-05]. Dostupné z: <http://www.nanocyl.com/product/nc7000>.
- [59] KIRKPATRICK, Scott. Percolation and Conduction. *Reviews of Modern Physics*. 1973, **45**(4), 574-588. ISSN 00346861. Dostupné z: DOI:10.1103/RevModPhys.45.574.
- [60] PELÍŠKOVÁ, Michaela a Petr SÁHA. Vliv lehčené struktury na elektrické vlastnosti polymerních kompozitů s elektrovedivými plnivý. *Chemické Listy*. 2012, **106**, 1104-1109. ISSN 00092770.
- [61] KŘESÁLEK, Vojtěch. *Elektrická vodivost dvousložkových kompozitních materiálů v oblasti prahu perkolace*. Brno, 2004. Habilitační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Dostupné z: ISBN 80-214-2617-9.
- [62] *Technical Information for Keithley* [online]. 2019 [cit. 2019-06-18] Dostupné z: <https://cz.rs-online.com/web/p/multimetry/7600310/>
- [63] INSTEK LCR 821. *Technical Informacion* [online]. USA, 2018. [cit. 2019-06-18] Dostupné z: <http://www.testequipmentdepot.com/instek/meters/lcr821.htm>.
- [64] *Technical Information Agilent 4294A* [online]. USA, 2013. [cit. 2019-06-18] Dostupné z: <https://www.keysight.com>.
- [65] *ENA Vector Network Analyzer* [online]. USA, 2013. [cit. 2019-06-18]. Dostupné z: <https://www.keysight.com>
- [66] HAASZ, Vladimír a Miloš SEDLÁČEK. *Elektrická měření, přístroje a metody*. Praha: ČVUT, 1998. ISBN 80-01-01717-6.
- [67] BUL', Boleslav Kazimirovič a Vladimír SUCHÁNEK. *Elektrické přístroje*. Praha: SNTL, 1977.

- [68] MELOUN, Milan a Jiří MILITKÝ. *Statistical data analysis: A practical guide*. Indie: Woodhead Publishing, 2011. ISBN 9780857091093. Dostupné z: DOI:10.1533/9780857097200.
- [69] NECKÁŘ, Bohuslav. *Morfologie a strukturní mechanika obecných vlákněných útvarů*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 1998. ISBN 80-7083-318-1.
- [70] ROSA, K. et al. Electromagnetic Design and Realization of Innovative Fiber-Reinforced Broad-Band Absorbing Screens. *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTROMAGNETIC COMPATIBILITY*. 2009, **51**(3), 700–707. Dostupné z: DOI 10.1109/TEMC.2009.2018125.
- [71] GARNETT, J. C. M. Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions. II. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A*. Containing Papers of a Mathematical or Physical Character. London, 1906, **205**, 237–288. ISSN 1364-503X. Dostupné z: <http://doi.org/10.1098/rsta.1906.00071904>.
- [72] BRUGGEMAN, D.A.G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen, I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der Physik*. 1935, **24**, 636–664.
- [73] MILTON, G. W. The coherent potential approximation is a realizable effective medium scheme. *Communications in Mathematical Physics*. 1985, **99**, 463–500. ISSN 00103616. Dostupné z: DOI: 10.1007/BF01215906.
- [74] LAGARKOV, A. N. et al. Dielectric properties of fiber-filled composites. *Journal of Applied Physics*. 1998, **84**(7), 3806. ISSN 00218979. Dostupné z: DOI:10.1063/1.368559.
- [75] KOLEDINTSEVA, Marina Y. et al. Representation of permittivity for multi-phase dielectric mixtures in FDTD modeling. In: *Electromag. Compat.* Santa Clara: Proc. IEEE, 2004, s. 309–314.
- [76] *Sphéroid* [online]. 2021. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Spheroid> [cit. 2021-03-13].
- [77] MATITSINE, S. M. et al. Shift of resonance frequency of long conducting fibers embedded in a composite. *Journal of Applied Physics* 2003, **94**(2), 1146–1154. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.1577395>.
- [78] BALZANO, A., et al. Effective properties of carbon fiber composites: EM modeling versus experimental testing. In: *IEEE International Symposium on Electromagnetic Compatibility*. 2007. ISBN 1424413508. Dostupné z: DOI:10.1109/IEMC.2007.211.
- [79] *Technical Information for EPIKOTE Resin MGS LR285* [online]. 2010. Dostupné z: [www.swiss-composite.ch/pdf/t-Epoxyd-Harz-L-285-LF-e.pdf](http://www.swiss-composite.ch/pdf/t-Epoxyd-Harz-L-285-LF-e.pdf) [cit. 2017-05-16].
- [80] *Technical Information for Carbisio Milled Carbon Fibre* [online]. 2018. Dostupné z: <https://www.elgcf.com/products/carbisio-milled-fibre> [cit. 2018-07-24].
- [81] MORRA, Marco et al. Surface studies on untreated and plasma-treated carbon fibers. *Composites Science and Technology*. 1991, **42**(4), 361–372. ISSN 02663538. Dostupné také z: DOI:10.1016/0266-3538(91)90063-U
- [82] WEISWEILER, W. a K. SCHLITTER. Surface Modification of Carbon Fibres by Plasma Polymerization. In: J. L. Figueiredo et al. *Carbon Fibers Filaments and Composites: Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Carbon Fibers and Filaments*. Portugal: Springer. 1990, 263–274. ISBN 978-94-015-6849-4. Dostupné také z: DOI:10.1007/978-94-015-6847-0\_11
- [83] FITZER, Erich a Franciszek ROZPŁOCH. Laser Raman spectroscopy for determination of the C-C bonding length in carbon. *Carbon*. 1988, **26**(4), 594–595. ISSN 00086223. Dostupné také z: DOI:10.1016/0008-6223(88)90162-5.

- [84] DAHIYA, H. S., N. KISHORE a R. M. MEHRA. Effect of percolation on electrical and dielectric properties of acrylonitrile butadiene styrene/graphite composite. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007, **106**, 2101–2110. ISSN 00218995. Dostupné také z: DOI:10.1002/app.26896.
- [85] BARTSCH, Hans-Jochen. Matematické vzorce. 3. vyd. Praha: Mladá fronta, 1996. ISBN 80-204-0607-7.
- [86] KIRKPATRICKS, S. Perkolation and Conduction. *Reviews of Modern Physics*. 1973, **45**(4), 574–588.
- [87] HAHAMAN, Mostafizur et al. A New Insight in Determining the Percolation Threshold of Electrical Conductivity for Extrinsicly Conducting Polymer Composites through Different Sigmoidal Models. *Polymers*. 2017, **9**, 527. DOI:10.3390/polym9100527.
- [88] MERZOUKI, Abdelhafid a Naceredine HADDAOUI. Electrical Conductivity Modeling of Polypropylene Composites Filled with Carbon Black and Acetylene Black. *ISRN Polymer Science*. 2012, 1-7. DOI:10.5402/2012/493065.
- [89] ATASHPENDAR, A. a T. INGENBRAND, T. SCHILLING. Shape, geometric percolation, and electrical conductivity of clusters in suspensions of hard platelets. *Physical review*. 2020, 101, 1-12. DOI: 10.1103/PhysRevE.101.032706.
- [90] SOUVIER, A. et al. How to achieve high electrical conductivity in aligned carbon nanotube polymer composites. *Carbon*. 2013, 64, 150-157. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.07.047.
- [91] MAMUNYA, E., V. DAVIDENKO a LEBEDEV, E. Effect of Polymer-Filler Interface Interactions on Percolation Conductivity of Thermoplastics Filled with Carbon Black. *Composite Interfaces*. 1997, **4**(4), 169–176.
- [92] CLINGERMAN, M. L. et al. Evaluation of electrical conductivity models for conductive polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, **83**(6), 1341–1356.

## Práce autora se vztahem ke studované problematice

- [1] NOVOTNÁ, Jana. Effect of Carbon Fillers on the Electrical Conductivity of Fiber Reinforced Polymer Matrix Composites. *Workshop for Ph.D. students of FT and FS TUL*. TUL 2016. Dostupné z: [http://www.ft.tul.cz/files/dsp/Harmonogram\\_Workshop\\_FT\\_FS\\_TUL\\_2016\\_19\\_09.pdf](http://www.ft.tul.cz/files/dsp/Harmonogram_Workshop_FT_FS_TUL_2016_19_09.pdf)
- [2] NOVOTNÁ, J., M. PECHOČIAKOVÁ a B. TOMKOVÁ. Carbon nanoparticles densified C/P composites-changes in electrical and thermal properties. In: *Aachen Dresden Denkendorf 2016*, 177. Dostupné také z: <http://www.aachen-dresden-denkendorf.de/itc/archiv/add-itc-2016/>
- [3] NOVOTNÁ, J., J. SALAČOVÁ a M. PECHOČIAKOVÁ. C/P carbon composites Reinforcement volume effect on the electrical properties. 17th World Textile Conference AUTEX 2017- Textiles - Shaping the Future. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017, **254** (4), 1-7. DOI:10.1088/1757-899X/254/4/042022. Dostupné také z: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/254/4/042022>
- [4] TOMKOVÁ, B., J. NOVOTNÁ a M. PECHOČIAKOVÁ. Study on carbon micro/nanoparticles influence on electrical properties of carbon fiber reinforced epoxy matrix composites. In: *Aachen Dresden Denkendorf 2017*, 161. Dostupné také z: [https://www.aachen-dresden-denkendorf.de/fileadmin/user\\_upload/itc/archiv/2017/ADD\\_ITC\\_2017/](https://www.aachen-dresden-denkendorf.de/fileadmin/user_upload/itc/archiv/2017/ADD_ITC_2017/)
- [5] NOVOTNÁ, J., B. TOMKOVÁ a M. PECHOČIAKOVÁ. Elektrické vlastnosti uhlíkových kompozitů. In: *Polymerní kompozity*. 2017, 92–99. Praha. ISBN 978-80-906713. Dostupné také z: <http://polymer-composites.cz/wp-content/uploads/2017/12/Sborn%C3%ADk-konference-PK-2017-1-1.pdf>
- [6] NOVOTNÁ, Jana et al. Experimental study of the conductivity of various size forms recycled carbon particles used as fillers of epoxy polymer composites. *9th Central European Conference (Fibre – Grade Polymers, Chemical Fibres and Special Textiles) CEC 2017*. Dostupné z: <http://www.cec2017.ft.tul.cz>
- [7] NOVOTNÁ, Jana. Elektromagnetické stínící vlastnosti a AC a DC vodivost epoxidových kompozitů plněných uhlíkovými nano a mikroplnivými. *TUL\_SVOČ 2018*. 155-160. Dostupné z: [http://svoc.tul.cz/svoc\\_2018/Res/SVO%C4%8C\\_2018\\_Textil.pdf](http://svoc.tul.cz/svoc_2018/Res/SVO%C4%8C_2018_Textil.pdf)
- [8] NOVOTNÁ, J., V. TUNÁKOVÁ a M. PECHOČIAKOVÁ. Vliv uhlíkových plniv na elektrické vlastnosti epoxidových kompozitů. Plzeň. *MK2*. 2018, 49–54. ISBN 978-80-261-0776-7.
- [9] NOVOTNÁ, Jana et al. Influence of Filler Size and Structure on the electrical Properties of Carbon fiber reinforced composites. Proceedings of the 18th World Textile Conference - AUTEX 2018, Istanbul, 2018, **460**, 804-806. ISBN 978-1-5361-2855-0. Dostupné také z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/460/1/011001>
- [10] NOVOTNÁ, Jana et al. Study of the conductivity of various size forms carbon particles used as fillers of epoxy polymer composites. *ECCM 18*. 2018, 93. ISBN: 978-1-5108-9693-22018
- [11] TOMKOVÁ, B., J. NOVOTNÁ a M. PECHOČIAKOVÁ. Limits of carbon micro/nano particles utilization to improve properties of polymer matrices in fibre reinforced composites. In: *Aegean International Textile and Advanced Engineering Conference 2018*, s. 1–6. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **459**. DOI : 10.1088/1757-899X/459/1/012024.
- [12] NOVOTNÁ, Jana. Dielectric properties of epoxy composites filled with recycled carbon fibers. *Strutex 2018, International PhD. Students day*, TUL. Dostupné z: <http://strutex.ft.tul.cz/2018/Phd/phd.html>

- [13] NOVOTNÁ, J., BAHETI V. a A. SAMKOVÁ. Impact strength of Epoxy composites with fly ashe as the fillers. *Aachen Dresden Denkendorf 2018*. ISSN 1867-6405. Dostupné také z: [\(PDF\) Impact strength of Epoxy composites with fly ashe as the fillers \(researchgate.net\)](#)
- [14] NOVOTNÁ, Jana, et al. Development of Multilayered Nanocomposites for Applications in Personal Protection. *Fibers and Polymers*. 2018, **19**(6), 1288–1294. ISSN 12299197. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1007/s12221-018-1050-3>
- [15] PECHOČIAKOVÁ, M., J. NOVOTNÁ a H. ŠOURKOVÁ. Thermomechanical analysis of composite materials with plasma treatment recycled carbon fibers. *AUTEX 2019 –19thWorld Textile Conference on Textiles at the Crossroads*. Ghent. 2019. 1-3. Dostupné z: <https://ojs.ugent.be/autex/article/view/15613>
- [16] NOVOTNÁ, Jana et al. Influence of carbon fillers plasma treatment on mechanical properties of epoxy resin composites. *Polymer Composites 2019*, 68-73. Dostupné z: [https://polymercomposites.cz/wpcontent/uploads/2019/05/sborn%C3%ADk\\_PC2019\\_final\\_web.pdf](https://polymercomposites.cz/wpcontent/uploads/2019/05/sborn%C3%ADk_PC2019_final_web.pdf)
- [17] NOVOTNÁ, J., H. ŠOURKOVÁ a M. PECHOČIAKOVÁ. Dielectric analysis of composite materials with plasma treated recycled carbon fibers. *Textile Research Symposium 2019*, TUL. Dostupné z: <http://trs2019.ft.tul.cz/Program/program.html>
- [18] NOVOTNÁ, Jana et al. Analysis of composite materials with plasma treatment recycled carbon fibers. *Aachen Dresden Denkendorf 2019*. ISSN 1867-6405. Dostupné také z: <https://www.aachen-dresden-denkendorf.de/itc/archiv/add-itc-2019/>
- [19] NOVOTNÁ, J., J. MÜLLEROVÁ a B. TOMKOVÁ. Dielectric analysis of composite materials with recycled carbon fibers. *12th International Conference on Nanomaterials - Research & Application. Nanocon 2020*, 68-74, DOI: <https://doi.org/10.37904/nanocon.2020.3690>
- [20] NOVOTNÁ, J., B. TOMKOVÁ a VÝBORNÝ L. Mechanical properties of carbon fiber reinforced composites filled with carbon microparticles. Bude uveřejněno v: *Autex 2021*.



## Seznam obrázků

Obr. 3.1	Schéma povrchových úprav uhlíkových vláken.....	12
Obr. 3.2	Poměr susceptibility pro různé geometrie plniva, elektrický kontrast 1-100 [51].....	15
Obr. 3.3	Schéma mechanismu transportu elektronů v polymerních kompozitech plněných CNT ...	16
Obr. 3.4	Aspekty ovlivňující použití recyklovaných uhlíkových vláken v kompozitech.....	16
Obr. 3.5	Schéma druhů recyklačních metod pro vláknenné kompozity s termosetovou maticí [13]	17
Obr. 4.1.	Odezva látek na působení elektrostatického pole E [50]:.....	19
	A. izolanty a dielektrika, vznik indukovaných dipólů, polarizace je téměř okamžitá, zcela vratná .....	19
	B. izolanty a dielektrika, orientační polarizace je časově závislá, vratná, .....	19
	C. vodiče, transport nábojů je časově závislý, nevratný.....	19
Obr. 4.2	Frekvenční závislost <b>reálné</b> a <b>imaginární</b> permitivity a ztrátového úhlu u dielektrik [8] ....	19
Obr. 4.3	Schéma působení intenzity elektrického pole na plnivo o tvaru válce, koule či elipsoidu [55]: (a) směr intenzity elektrického pole v dielektrické matici bez plniva, .....	22
	(b) $\epsilon_m > \epsilon_i$ , .....	22
	(c) $\epsilon_m < \epsilon_i$ , .....	22
	(d) směr intenzity elektrického pole po vložení vodivého plniva.....	22
Obr. 4.4	Vektorové znázornění komplexní permitivity [28].....	23
Obr. 4.5	Perkolační teorie [61] .....	25
Obr. 4.6	Sféroidy: (a) zploštělý rotační, (b) protáhlý rotační .....	27
Obr. 5.1	Chemická struktura epoxidové skupiny[27].....	30
Obr. 5.2	Korelace mezi objemovou vodivostí a permitivitou polymerů .....	31
Obr. 5.3	(a) Detail příčného řezu uhlíkového vlákna v kompozitu. ....	
	(b) Detail podélného pohledu na mezifázové rozhraní [20]. .....	32
Obr. 5.4	Různé tvary a geometrie částic [22] .....	33
Obr. 5.5	Morfologie CF: (a) detail nedokonalé turbostratické struktury [38] (b) mikrofibrily [7] ....	35
Obr. 5.6	Schema mikrostruktury uhlíkových vláken na bázi PAN [40].....	36
Obr. 6.1	Návrh efektivní permitivity studovaného kompozitu pro různé hmotnostní koncentrace pomocí logaritmického směšovacího pravidla .....	39
Obr. 6.2	Schéma přípravy kompozitů.....	40
Obr. 6.3	Mikroskopické snímky čisté pryskyřice a kompozitů s 1hm% recyklovaných uhlíkových vláken, CFRMW a CFRRF po zkoušce rázové houževnatosti, v horní části obrázku je pohled na celkovou plochu, v dolní části jsou detaily na vlákna a mezifázové rozhraní CF s pryskyřicí.....	41

Obr. 6.4	Mikroskopické snímky použitých vláken (v horní části obrázku podélné pohledy, v dolní části obrázku detaily příčných řezů):.....	42
	(a) recyklovaných uhlíkových vláken, .....	42
	(b) plazmaticky upravených recyklovaných uhlíkových vláken po působení plazmy při mikrovlnné frekvenci, doba působení 1 min., .....	42
	(c) plazmaticky upravených recyklovaných uhlíkových vláken po působení plazmy při rádiové frekvenci, doba působení 30s. ....	42
Obr. 6.5	Mikroskopické snímky recyklovaných uhlíkových vláken: .....	43
	(a) bez plazmatické úpravy.....	43
	(b) s plazmatickou úpravou aplikovanou při mikrovlnné frekvenci po dobu 10min.....	43
Obr. 6.6	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie XPS (autor doc. Ing. M. Kormunda Ph. D.)....	44
	(a) recyklovaná uhlíková vlákna ošetřená radiofrekvenční plazmatickou úpravou CFRRF,	
	(b) recyklovaná uhlíková vlákna ošetřená mikrovlnnou plazmatickou úpravou CFRMW...	44
Obr. 6.7	Měření kontaktního úhlu vody (WCA) .....	
	(a) recyklovaných uhlíkových vláken, .....	
	(b) plazmaticky upravených recyklovaných uhlíkových vláken po působení plazmy při mikrovlnné frekvenci, doba ošetření 1min. ....	
	(c) plazmaticky upravených recyklovaných uhlíkových vláken po působení plazmy při rádiové frekvenci, doba ošetření 30s. ....	45
Obr. 6.8	Ramanovo spektrum plniv recyklovaných uhlíkových vláken CFR, CFRMW a CFRRF .....	45
Obr. 6.9	Schéma měření DC vodivosti.....	48
Obr. 6.10	Schéma měření povrchového odporu.....	49
Obr. 7.1	AC vodivost kompozitů plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny v širokém frekvenčním pásmu .....	51
Obr. 7.2	Experimentální stanovení perkolačního prahu u kompozitů s recyklovanými uhlíkovými vlákny, měření při velmi nízké frekvenci 0,01Hz a vysoké frekvenci 100 MHz: .....	52
	(a) reálná permitivita, .....	52
	(b) imaginární permitivita,.....	52
	(c) vodivost. ....	52
Obr. 7.3	Porovnání naměřených výsledků efektivní permitivity získané pomocí metod A, B, C .....	54
Obr. 7.4	Průběhy efektivní permitivity získané pomocí 3 metod měření, porovnání metod A, B, C aproximované pomocí metody nejmenších čtverců (MNČ).....	55
Obr. 7.5	Porovnání naměřených a predikovaných hodnot efektivní permitivity kompozitních vzorků .....	56
Obr. 7.6	Povrchový odpor kompozitů plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny.....	57
Obr. 7.7	Vliv koncentrace recyklovaných uhlíkových vláken na změnu dielektrické konstanty, legenda uvádí frekvence, při nichž byla měření provedena .....	58

Obr. 7.8	Vliv frekvence (100Hz-5MHz) na reálnou permitivitu kompozitních vzorků plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny, procentuální označení vzorků v legendě grafu je hmotnostní .....	59
Obr. 7.9	Vliv koncentrace recyklovaných uhlíkových vláken na změnu ztrátového faktoru, legenda uvádí frekvence, při nichž byla měření provedena .....	60
Obr. 7.10	Vliv frekvence (100Hz-5MHz) na imaginární permitivitu kompozitních vzorků plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny, procentuální označení vzorků v legendě grafu je hmotnostní .....	60
Obr. 7.11	Vliv koncentrace recyklovaných uhlíkových vláken na změnu ztrátového úhlu, legenda uvádí frekvence, při nichž byla měření provedena .....	61
Obr. 7.12	Vliv frekvence (100Hz-5MHz) na ztrátový úhel kompozitních vzorků plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny, procentuální označení vzorků v legendě grafu je hmotnostní .....	61
Obr. 7.13	Vliv koncentrace recyklovaných uhlíkových vláken na změnu vodivosti, legenda uvádí frekvence, při nichž byla měření provedena .....	62
Obr. 7.14	Vliv frekvence (100Hz-5MHz) na vodivost kompozitních vzorků plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny, procentuální označení vzorků v legendě grafu je hmotnostní .....	62
Obr. 7.15	Vliv frekvence (100Hz-5MHz) na reálnou permitivitu kompozitních vzorků plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny a plazmaticky upravených CFRRF a CFRMW .....	63
Obr. 7.16	Vliv frekvence (100Hz-5MHz) na imaginární permitivitu kompozitních vzorků plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny a plazmaticky upravených CFRRF a CFRMW .....	64
Obr. 7.17	Vliv frekvence (100Hz-5MHz) na ztrátový úhel kompozitních vzorků plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny a plazmaticky upravených CFRRF a CFRMW .....	65
Obr. 7.18	Vliv frekvence (100Hz-5MHz) na AC vodivost kompozitních vzorků plněných recyklovanými uhlíkovými vlákny a plazmaticky upravených CFRRF a CFRMW .....	66
Obr.8.1	Vliv aspektního poměru na efektivní permitivitu kompozitu při různém objemovém podílu plniva .....	68

## Seznam tabulek

Tab. I	Referenční údaje z článků zabývajících se kompozity s plnivem tvořeným plazmaticky upravenými recyklovanými uhlíkovými vlákny [uvedla bych zdroje] .....	13
Tab. II	Hodnoty relativní permitivity $\epsilon$ vybraných látek při 20 °C a při frekvenci 100 Hz [56] .....	23
Tab. III.	Depolarizační faktory [75].....	27
Tab. IV	Hodnoty aspektního poměru .....	28
Tab. V	Vlastnosti epoxidových pryskyřic od různých autorů .....	31
Tab. VI	Selekce vlastností uhlíkových vláken .....	35
Tab. VII	Příklady geometrie a cen různých uhlíkových plniv [6, 36, 37].....	35
Tab. VIII	Specifikace pryskyřice a tvrdidla od výrobce při 25°C [79].....	40
Tab. IX	Specifikace recyklovaných uhlíkových vláken.....	41
Tab. X	Popis použitých kompozitních vzorků z hlediska hmotnostního a objemového podílu vláken – série 1.....	46
Tab. XI	Popis použitých kompozitních vzorků plněných plazmaticky ošetřenými recyklovanými uhlíkovými vlákny při MF frekvenci z hlediska hmotnostního a objemového podílu vláken – série 2.....	46
Tab. XII	Popis použitých kompozitních vzorků plněných plazmaticky ošetřenými recyklovanými uhlíkovými vlákny při RF frekvenci z hlediska hmotnostního a objemového podílu vláken – série 3.....	47
Tab. XIII	Korelační mapy pro měření efektivní permitivity pomocí metod A,B,C.....	56
Tab. XIV	Korelační mapy pro srovnání hodnot efektivní permitivity získaných pomocí metod A,B,C v porovnání s prediktivními modely .....	57
Tab.XV	Porovnání metod použitých ke stanovení efektivní permitivity .....	57

## Seznam příloh

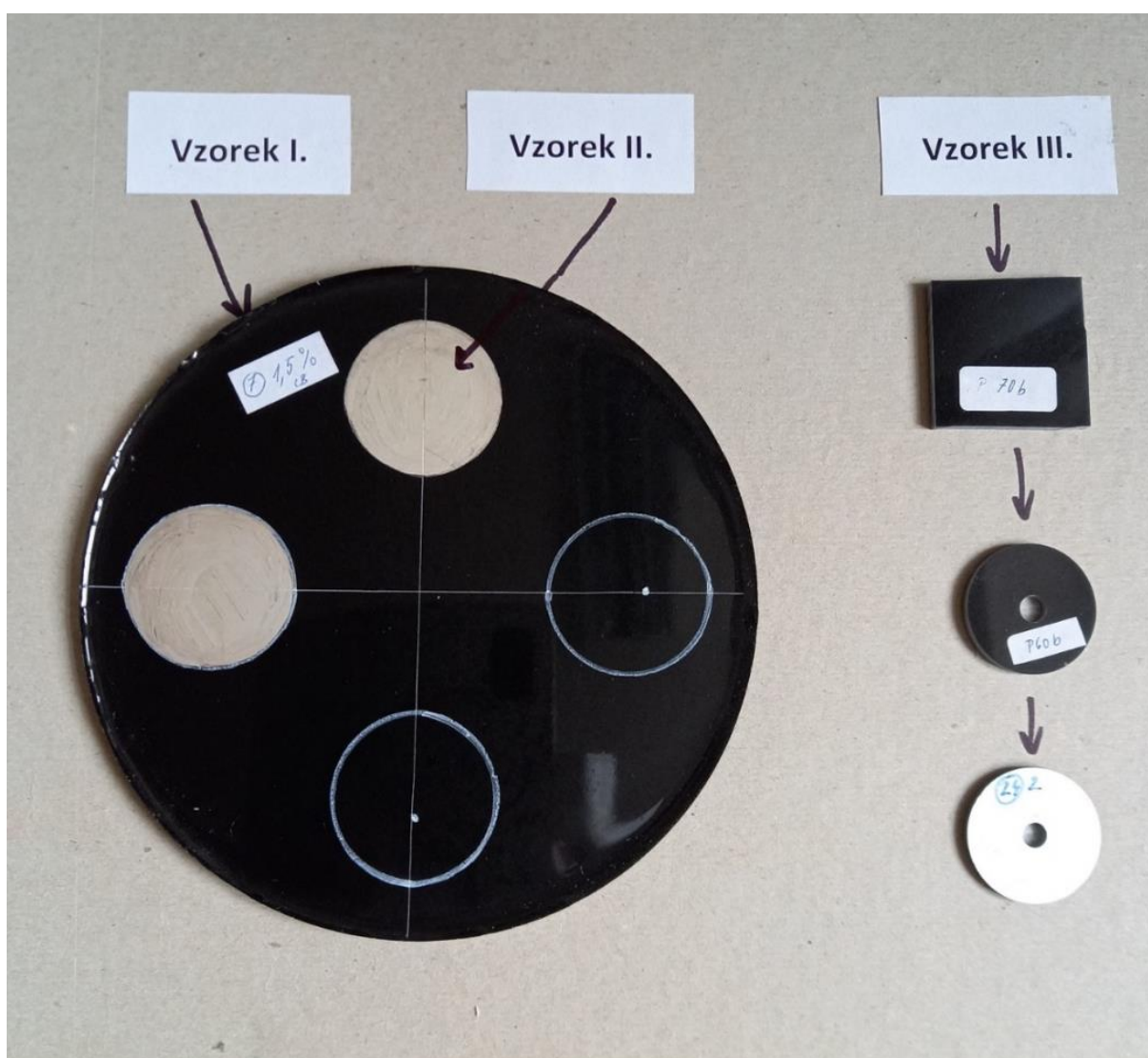
PŘÍLOHA 1	Přehled vzorků .....	1p
PŘÍLOHA 2	Přehled měřících přístrojů .....	3p
PŘÍLOHA 3	Porovnání naměřených výsledků efektivní permitivity získané pomocí metod A, B, C ....	7p
PŘÍLOHA 4	Porovnání naměřených výsledků permitivity získané pomocí metod A, B, C a hodnot efektivní permitivity získaných pomocí modelů 1-5 .....	10p

# Příloha 1

## přehled vzorků

Tab. 1p Specifikace měřených vzorků

Typ vzorku	Druh vzorku
I.	kruhový vzorek, $\varnothing = 14,5\text{cm}$ , bez nátěru
II.	kruhový vzorek, stříbrné elektrody $S=9,6\text{cm}^2$
III.	prstencový vzorek, stříbrné elektrody po celé ploše $S=6,7\text{cm}^2$



Obr. 1p Typy měřených vzorků

## Příloha 2

### přehled měřících přístrojů

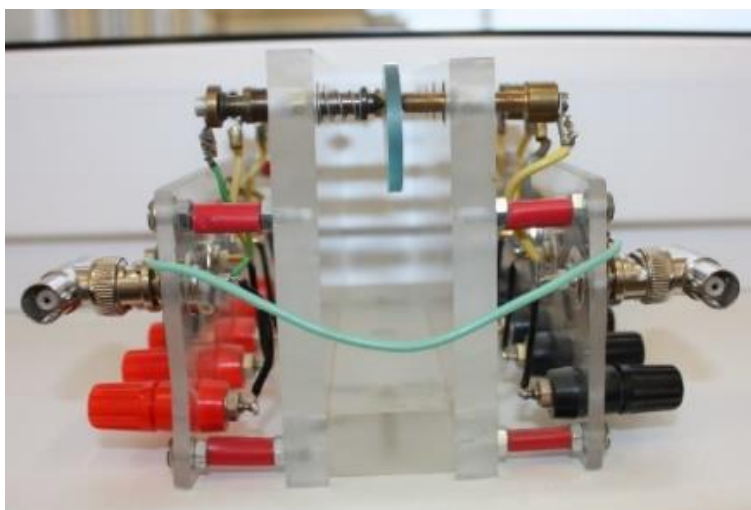


Tab. 2p Specifikace měřících přístrojů

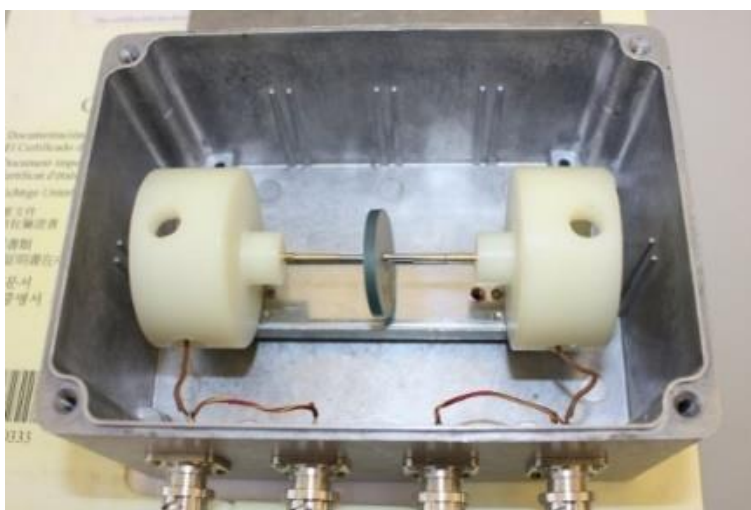
Přístroj	Měřená veličina	Měřicí rozsah	Rozlišení	Číslo vzorku	Napětí
Keithley 6514	proud	100 aA až 21 mA	N*	II.	50 V/mm**
LCR meter INSTEK-LCR821	kapacita/ztrátový úhel	12 Hz až 200 kHz	± 0,005 %	II., III.	1 V
Agilent 4294	kapacita/ztrátový úhel	40 Hz až 110 MHz	± 0,008 %	II., III.	0,5 V
HP 4339 B High Resistance Meter	povrchový odpor	$10^3$ až $10^{16}$ $\Omega$	± 0,16 %	I.	100 V

\*N neuvedeno

\*\*použitá intenzita elektrického pole při experimentu



Obr. 2p 4 vodičový držák



Obr. 3p 4 vodičový držák vzorků v kovovém boxu



Obr. 4p Impedanční analyzátor AGILENT 4294



Obr. 5p Impedanční analyzátor LCR metr INSTRUK LCR821



Obr. 6p Elektroměr Keithley 6514 a zdroj Statron 3241.5



Obr. 7p HP 4339 B High Resistance Meter

## **Příloha 3**

Porovnání naměřených výsledků  
efektivní permitivity získané pomocí  
metod A, B, C

Pro statistickou interpretaci výsledků byl pro odhad střední hodnoty zvolen aritmetický průměr a 95 % intervaly spolehlivosti. V tabulce jsou uvedeny průměrné hodnoty efektivní permitivity jednotlivých měření a intervaly spolehlivosti pro oblast objemového podílu vzorků do perkolačního prahu.

Tab. 3p Porovnání naměřených výsledků efektivní permitivity získané pomocí metod A, B, C

číslo vzorku	objemový podíl [%]	A			B			C		
		$\bar{x}$	95 % IS		$\bar{x}$	95 % IS		$\bar{x}$	95 % IS	
1	0,00	4,78	4,74	4,82	4,68	3,98	5,38	5,25	5,04	5,46
2	0,33	6,04	4,51	7,56	5,79	5,61	5,97	6,03	5,74	6,32
3	0,66	6,46	4,36	8,56	6,82	6,15	7,48	7,09	6,98	7,21
4	1,32	8,72	8,58	8,85	9,25	8,63	9,86	9,38	9,11	9,64
5	1,99	10,33	9,57	11,10	10,27	9,54	11,00	10,64	10,26	11,02
6	3,31	13,37	13,00	13,75	13,40	11,36	15,43	14,26	13,92	14,59
7	4,63	15,50	14,58	16,42	11,21	10,84	11,58	11,39	11,18	11,60
8	5,96	14,06	13,50	14,61	16,23	15,17	17,29	16,81	16,05	17,58
9	6,62	14,23	13,57	14,90	18,00	14,32	21,68	16,41	15,29	17,54
10	7,94	18,15	17,82	18,47	19,40	18,30	20,51	19,32	19,06	19,59
11	9,27	23,53	22,25	24,82	23,98	19,53	28,43	25,28	22,52	28,03
12	13,24	18,31	18,30	18,33	17,09	16,52	17,66	17,24	17,13	17,35

$\bar{x}$  .....průměrná hodnota efektivní permitivity

95% IS ..... interval spolehlivosti

Tučně **modře** označené hodnoty označují IS, jejichž hodnoty se vzájemně překrývají. Z 12 typů vzorků se intervaly spolehlivosti překrývají u čtyřech z nich. U osmi typů vzorků se intervaly spolehlivosti nepřekrývají, lze tedy říci, že rozdíl mezi jednotlivými metodami měření je statisticky významný.

Tab. 4p Porovnání naměřených výsledků efektivní permitivity získané pomocí metod A, B, C

Metoda A							
č. vzorku	hmotnostní podíl [%]	objemový podíl [%]	$\bar{x}$	lineární	$(\epsilon_i - \hat{\epsilon}_i)^2$	exponenciální	$(\epsilon_i - \hat{\epsilon}_i)^2$
1	0,0	0,00	4,78	13,89	83,01	12,66	1,49
2	0,5	0,33	6,04	16,00	99,23	15,18	0,67
3	1,0	0,66	6,46	16,71	105,04	16,14	0,33
4	2,0	1,32	8,72	20,49	138,57	22,32	3,36
5	3,0	1,99	10,33	23,20	165,45	28,16	24,67
6	5,0	3,31	13,37	28,29	222,46	43,61	234,63
7	7,0	4,63	15,50	31,85	267,34	59,20	747,99
8	9,0	5,96	14,06	29,44	236,51	48,13	349,46
9	10,0	6,62	14,23	29,72	240,05	49,32	384,17
10	12,0	7,94	18,15	36,29	329,02	86,65	2536,42
11	14,0	9,27	23,53	45,31	474,12	187,96	20348,40
$\Sigma$					<b>2360,81</b>		24631,58

Metoda B							
č. vzorku	hmotnostní podíl [%]	objemový podíl [%]	$\bar{x}$	lineární	$(\epsilon_i - \hat{\epsilon}_i)^2$	exponenciální	$(\epsilon_i - \hat{\epsilon}_i)^2$
1	0,0	0,00	4,68	14,22	91,10	12,81	2,00
2	0,5	0,33	5,79	16,27	109,86	15,18	1,19
3	1,0	0,66	6,82	18,17	128,91	17,77	0,16
4	2,0	1,32	9,25	22,65	179,78	25,78	9,79
5	3,0	1,99	10,27	24,55	203,83	30,17	31,63
6	5,0	3,31	13,40	30,32	286,30	48,69	337,57
7	7,0	4,63	11,21	26,28	227,16	34,84	73,25
8	9,0	5,96	16,23	35,56	373,39	75,22	1573,13
9	10,0	6,62	18,00	38,82	433,40	98,60	3573,70
10	12,0	7,94	19,40	41,41	484,24	122,24	6533,05
11	14,0	9,27	23,98	49,86	669,67	246,40	38630,51
$\Sigma$					<b>3187,63</b>		50765,97

Metoda C							
č. vzorku	hmotnostní podíl [%]	objemový podíl [%]	$\bar{x}$	lineární	$(\epsilon_i - \hat{\epsilon}_i)^2$	exponenciální	$(\epsilon_i - \hat{\epsilon}_i)^2$
1	0,0	0,00	5,25	15,52	105,36	14,25	1,62
2	0,5	0,33	6,03	16,93	118,96	15,95	0,96
3	1,0	0,66	7,09	18,89	139,07	18,64	0,06
4	2,0	1,32	9,38	23,07	187,39	26,03	8,81
5	3,0	1,99	10,64	25,38	217,21	31,31	35,23
6	5,0	3,31	14,26	32,00	314,75	53,13	446,54
7	7,0	4,63	11,39	26,74	235,87	34,92	66,92
8	9,0	5,96	16,81	36,68	394,64	77,22	1643,70
9	10,0	6,62	16,41	35,95	381,53	72,83	1360,38
10	12,0	7,94	19,32	41,27	481,75	111,43	4922,40
11	14,0	9,27	25,28	52,17	723,28	266,12	45773,71
$\Sigma$					<b>3299,80</b>		54260,33

$\bar{x}$  .....průměrná hodnota efektivní permitivity

## **Příloha 4**

Porovnání naměřených výsledků  
permitivity získané pomocí metod A,B,C  
a hodnot efektivní permitivity  
získaných pomocí modelů 1-5

Tab.5p Porovnání naměřených a predikovaných hodnot efektivní permitivity kompozitních vzorků

číslo vzorku	objemový podíl [%]	Měřicí metody						Predikční modely				
		A		B		C		1	2	3	4	5
		$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\epsilon$	$\epsilon$	$\epsilon$	$\epsilon$	$\epsilon$
1	0,00	4,78	0,05	4,68	0,15	5,25	0,28	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
2	0,33	6,04	0,07	5,79	0,61	6,03	0,07	5,11	5,00	5,40	5,46	5,41
3	0,66	6,46	0,03	6,82	0,85	7,09	0,27	5,23	5,10	5,79	5,92	5,83
4	1,32	8,72	0,06	9,25	0,05	9,38	0,25	5,47	5,20	6,60	6,85	6,67
5	1,99	10,33	0,09	10,27	0,15	10,64	0,29	5,72	5,30	7,40	7,79	7,52
6	3,31	13,37	0,08	13,40	0,31	14,26	0,82	6,26	5,50	9,04	9,71	9,26
7	4,63	15,50	0,05	11,21	0,37	11,39	0,15	6,85	5,70	10,71	11,68	11,05
8	5,96	14,06	0,18	16,23	0,36	16,81	0,43	7,50	5,90	12,40	13,70	12,88
9	6,62	14,23	0,26	18,00	0,27	16,41	1,48	7,84	6,10	13,26	14,74	13,81
10	7,94	18,15	0,06	19,40	0,13	19,32	0,45	8,58	6,30	15,00	16,85	15,72
11	9,27	23,53	0,64	23,98	0,52	25,28	1,79	9,39	6,50	16,77	19,02	17,69

$\bar{x}$  ..... průměrná hodnota efektivní permitivity

s ..... směrodatná odchylka

#### Měřicí metody:

**A:** měření bylo uskutečněno pomocí RCL metru, na vzorcích typu II, pro měření byl použit čtyřvodičový přípravek.

**B:** experiment byl realizován pomocí impedančního analyzátoru, vzorcích typu III, měřeno bylo pomocí čtyřvodičové metody a byl použit kovový odstíněný box.

**C:** měření bylo provedeno pomocí analyzátoru s koaxiálním testovacím přípravkem určeným pro dielektrický materiál, na vzorcích typu III.

#### Predikční modely:

1. logaritmický, pro nějž platí vztahy (4.26.-4.28.),
2. základní Maxwell Garnettův (MG), pro nějž platí vztah (4.29.),
3. rozšířený Maxwell Garnettův (MGA), s použitím polarizačního faktoru podle Kolenditsey, pro nějž platí vztahy (4.30.) a (4.33.),
4. rozšířený MGA podle Rosy, s použitím polarizačního faktoru podle Balzana pro nějž platí vztahy (4.36.) a (4.35.),
5. rozšířený MGA, aproximace polarizačního faktoru podle Balzana, pro nějž platí vztahy (4.30) a (4.35.).